

Über die
Umsetzung von β -Chlor-vinylaldehyden
und β -Chlor-vinylketonen
mit Thioglykolsäuremethylester

von
Manfred Siply
aus Königsberg/Pr.

1965.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Über die Umsetzung von β -Chlor-vinylaldehyden
und β -Chlor-vinylketonen mit Thioglykolsäure-
methylester.

der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Manfred Siply
aus Königsberg/Pr.

Als Dissertation genehmigt von der Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Universität Erlangen-Nürnberg.



Tag der mündlichen Prüfung: 17.Feb.1965

Dekan: Universitätsprofessor Dr. Th. Ernst

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.H.FieBelmann

Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr.H.J.Bestmann

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Fießelmann,
danke ich herzlich für die wertvollen Ratschläge und die
Förderung, die er meiner Arbeit zukommen ließ.

Inhaltsverzeichnis

Seite

Zusammenfassung

1

Theoretischer Teil

Erster Abschnitt

- 1) Darstellung von β -Chlor-vinylaldehyden 3

Tabelle I: Übersicht über die aus Ringketonen mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid dargestellten " β -Chlor-vinylaldehyde." 5

- 2) Umsetzung von α -Indanon mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid 6

- 3) Umsetzung der β -Chlor-vinylaldehyde I, II und III mit Thioglykolsäureester 7

Tabelle II: Übersicht über die dargestellten Thiophen-2-carbonsäureester und deren Eigenschaften. 9

- 4) Verseifung der dargestellten Ester zu den Säuren 10

Tabelle III: Übersicht über die durch Verseifung der Ester dargestellten Säuren. 10

- 5) Decarboxylierung der Säuren 11

Tabelle IV: Übersicht über die durch Decarboxylierung erhaltenen Thiophene 11

Zweiter Abschnitt

Dehydrierung der Ester VI, VII und VIII mit Schwefel. Verseifung und Decarboxylierung der Säuren zu den Thiophenhomologen 12

- a) Naphtho-(1,2-b)-thiophen 13

- b) Naphtho-(2,1-b)-thiophen 15

- c) Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen 16

Tabelle V: Übersicht über die durch Dehydrierung mit Schwefel dargestellten Ester 18

Tabelle VI: Übersicht über die durch Verseifung, der in Tabelle V aufgeführten Ester, erhaltenen Säuren 19

<u>Tabelle VII:</u>	Übersicht über die durch Decarboxylierung, der in Tabelle VI geordneten Säuren, erhaltenen Thiophene.	20
---------------------	---	----

Dritter Abschnitt:

Darstellung von β -Chlor-vinylketonen

- | | | |
|----|---|----|
| 1) | Aus 1,3-Diketonen mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid nach Vilsmeier. | 21 |
| 2) | Aus Ketonen mit Aluminiumchlorid und Carbonsäurechloriden. | 26 |

<u>Tabelle VIII:</u>	Übersicht über die dargestellten β -Chlor-vinylketone.	27
----------------------	--	----

Vierter Abschnitt:

Umsetzung von β -Chlor-vinylketonen mit Thio- glykolsäuremethylester und Pyridin.	28
--	----

Fünfter Abschnitt:

- | | | |
|----|--|----|
| 1) | Umsetzung von β -Chlor-vinylketonen mit Thio-
glykolsäuremethylester und Natriummethylat. | 30 |
| 2) | Verseifung der Thiophen-2-carbonsäuremethylester. | 32 |

<u>Tabelle IX:</u>	Übersicht über die aus β -Chlor-vinylketonen und Thioglykolsäuremethylester dargestellten thiophen-2-carbonsäuremethylester.	33
--------------------	--	----

<u>Tabelle X :</u>	Übersicht über die durch Verseifung dargestellten Thiophen-2-carbonsäuren.	34
--------------------	--	----

- | | | |
|----|--|----|
| 3) | Darstellung von substituierten Thiophenhomologen durch Decarboxylierung. | 35 |
| 4) | Farbreaktionen der substituierten Thiophenhomologen mit Cer-IV-nitratlösung. | 35 |

<u>Tabelle XI:</u>	Übersicht über die dargestellten substituierten Thiophene, sowie deren Farbreaktion mit Cer-IV-nitratlösung.	36
--------------------	--	----

Experimenteller Teil.

I. Hinweise zur Darstellung von Ausgangsstoffen.

α -Tetralon	
β -Tetralon	
4-Keto-4,5,6,7-tetrahydrothionaphthen	
α -Indanon	37

II. Darstellung der im theoretischen Teil besprochenen Verbindungen.

1-Chlor-2-formyl-3,4-dihydro-naphthalin (I)	38
1-Formyl-2-chlor-3,4-dihydro-naphthalin (II)	38
2,4-Dinitrophenylhydrazon von II	39
4-Chlor-5-formyl-6,7-dihydro-thionaphthen(III)	40
2,4-Dinitrophenylhydrazon von III	41
2-(N-Dimethylaminomethylen)-1-hydrindon (IV)	41
2-(Oxo-hydrindylmethylen)-1-hydrindon (V)	42
4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäuremethylester (VI)	43
4,5-Dihydro-naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäuremethylester (VII)	43
4,5-Dihydro-benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäuremethylester (VIII)	44
4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäure (IX)	45
4,5-Dihydro-naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäure (X)	45
4,5-Dihydro-benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäure (XI)	46
4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen (XII)	46
Pikrat des 4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen	47
4,5-Dihydro-naphtho-(2,1-b)-thiophen (XIII)	47
4,5-Dihydro-benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen(XIV)	48
Naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XV)	48
Naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XVI)	49
Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäuremethylester (XVII)	50
Naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäure (XVIII)	50
Naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäure (XIX)	51
Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäure (XX)	51
Naphtho-(1,2-b)-thiophen (XXI)	52

	Seite
Naphtho-(2,1-b)-thiophen (XXII)	53
Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen (XXIII)	53
1-Methyl-1-chlor-vinyl-phenylketon (XXIV)	54
2,4-Dinitrophenylhydrazon von XXIV	54
1-Chlor-1-cyclohexen-3-on (XXV)	55
2,4-Dinitrophenylhydrazon von XXV	56
1-Acetyl-2-chlor-1-cyclopenten (XXVI)	56
1-Propionyl-2-chlor-1-cyclopenten (XXVII)	57
1-Acetyl-2-chlor-1-cyclohexen (XXVIII)	57
1-Chlor-1,2-dimethyl-1-butenon-(3) (XXIX)	58
1-Methyl-1-carbomethoxymethylmercapto-vinyl-phenylketon (XXX)	58
1-Carbomethoxymethylmercapto-1-cyclohexen-3-on (XXXI)	59
3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethyl-ester (XXXII)	
a) Aus 1-Methyl-1-chlor-vinyl-phenylketon (XXIV) mit Thioglykolsäuremethylester.	59
b) Aus 1-Methyl-1-carbomethoxymethylmercapto-vinyl-phenylketon (XXX)	60
4,5-Cyclopenteno-3-methyl-thiophen-2-carbon-säuremethylester (XXXIII)	60
4,5-Cyclopenteno-3-äthyl-thiophen-2-carbon-säuremethylester (XXXIV)	61
4,5-Cyclohexeno-3-methyl-thiophen-2-carbon-säuremethylester (XXXV)	62
3,4,5-Trimethyl-thiophen-2-carbonsäuremethyl-ester (XXXVI)	63
3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäure (XXXVII)	63
4,5-Cyclopenteno-3-methyl-thiophen-2-carbon-säure (XXXVIII)	64
4,5-Cyclopenteno-3-äthyl-thiophen-2-carbon-säure (XXXIX)	64
4,5-Cyclohexeno-3-methyl-thiophen-2-carbon-säure (XL)	65
3,4,5-Trimethyl-thiophen-2-carbonsäure (XLI)	65
4,5-Cyclopenteno-3-methyl-thiophen (XLII)	66
4,5-Cyclopenteno-3-äthyl-thiophen (XLIII)	66
4,5-Cyclohexeno-3-methyl-thiophen (XLIV)	67
2,3,4-Trimethyl-thiophen (XLV)	67
Literaturverzeichnis	69

Z u s a m m e n f a s s u n g

Aus α -Tetralon konnte mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid 1-Chlor-2-formyl-3,4-dihydro-naphthalin in guter Ausbeute erhalten werden. Bei der Übertragung der Methode auf β -Tetralon und 4-Keto-4,5,6,7-tetrahydro-thionaphthen bildeten sich ganz analog 1-Formyl-2-chlor-3,4-dihydro-naphthalin und 4-Chlor-5-formyl-6,7-dihydro-thionaphthen. Die Umsetzung der erhaltenen β -Chlor-vinylaldehyde mit Thioglykolsäuremethylester und Natriummethylat lieferte in glatter Reaktion 4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen-, 4,5-Dihydro-naphtho-(2,1-b)-thiophen- und 4,5-Dihydro-benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäuremethylester. Diese konnten verseift und zu den entsprechenden Thiophenen decarboxyliert werden. Andererseits gelang es aber auch die erhaltenen Ester mit Schwefel zu dehydrieren. Die anschließende Verseifung und Decarboxylierung lieferte dann das Naphtho-(1,2-b)-thiophen, das Naphtho-(2,1-b)-thiophen und das Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen.

Die Umsetzung des α -Indanons mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid zum 1-Chlor-2-formyl-(3H)-inden gelang nicht, sondern es trat Kondensation zwischen 1 Mol α -Indanon und 1 Mol Dimethylformamid unter Wasserabspaltung zum 2-(N-Dimethylaminomethylen)-1-hydrindon ein. Bei der Spaltung dieser Verbindung mit verdünnter Salzsäure kondensierte das erwartete 2-Hydroxymethylen-1-hydrindon sofort unter Abspaltung von 1 Mol Ameisensäure mit sich selbst zum roten 2-(Oxo-hydrindylmethylen)-1-hydrindon.

Der Versuch die Methode zur Darstellung von β -Chlor-vinylaldehyden auch auf 1,3-Diketone, wie Benzoylacetone und Dihydroresorcin, zu übertragen, lieferte jedoch die entsprechenden β -Chlor-vinylketone. Andererseits lassen sich β -Chlor-vinylketone nach einem Verfahren von N. K. Kochetkov aus cyclischen Ketonen mit Hilfe von Säurechloriden und Aluminiumchlorid herstellen. Wie wir an einem Beispiel zeigen konnten, läßt sich die Methode auch auf aliphatische Ketone mit reaktionsfähiger α -ständiger Methylengruppe übertragen. Die nach dieser Methode aus Cyclopentanone, Cyclohexanon und Methyläthyl-

keton gewonnenen β -Chlor-vinylketone wurden mit Thio-
glykolsäuremethylester und Natriummethylat umgesetzt
und lieferten mit meist sehr guter Ausbeute die ent-
sprechend substituierten Thiophen-2-carbonsäureester.
Durch Verseifung und Decarboxylierung wurden auch hier-
aus die entsprechend substituierten Thiophene erhalten.

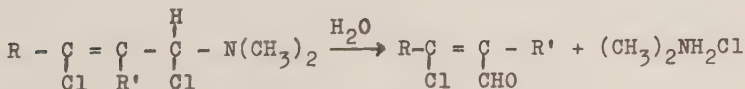
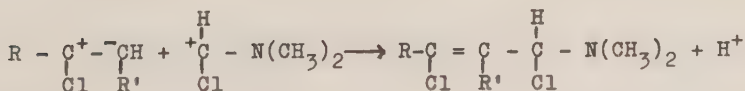
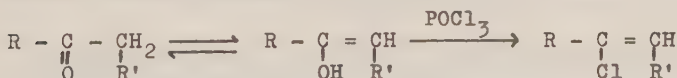
THEORETISCHER TEIL

Erster Abschnitt

1) Darstellung von β -Chlor-vinylaldehyden

Nachdem man sich in unserem Laboratorium schon früher mit Umsetzungen von einfachen β -Chlor-vinylaldehyden mit Thio- glykolsäureester zu substituierten Thiophenverbindungen befaßt hat, sollte zunächst die Brauchbarkeit dieser Methode zur Darstellung höher kondensierter Thiophene untersucht werden.

Die Darstellung von β -Chlor-vinylaldehyden gelingt ganz allgemein durch Anwendung der Vilsmeier'schen Aldehyd- synthese ¹⁾ auf Ketone mit α -ständiger reaktionsfähiger Methylengruppe. Die Umsetzung mit Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid führt mit meist sehr guter Ausbeute zu β -Chlor-vinylaldehyden ²⁾. Die Reaktion verläuft wie folgt: Die eingesetzten Ketone reagieren in der Enolform. Die so entstandene Hydroxylgruppe wird durch überschüssiges Phosphoroxychlorid gegen Chlor ausgetauscht. Der Wasserstoff in Nachbarstellung reagiert nun mit dem aus Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid gebildeten Komplex in Form einer elektrophilen Substitution unter Bildung einer Verbindung, die bei der Hydrolyse den erwarteten β -Chlor-vinylaldehyd liefert.



H. Fießelmann und K. H. Schmidt ³⁾ berichten in einer Arbeit über die Umsetzungen von β -Chlor-vinylaldehyden mit Thioglykolsäureester. Sie stellten ihre β -Chlor-vinylaldehyde vor allem aus aliphatischen bzw. aus aliphatisch-aromatischen Ketonen nach dieser Methode her und erhielten die Halogenaldehyde in meist sehr guter Ausbeute.

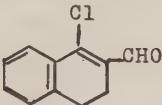
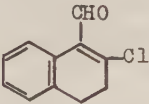
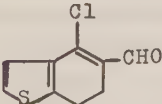
W. Ziegenbein und W. Lang ⁴⁾ setzten einige Cyclanone, wie Cyclopentanon, -hexanon, -heptanon, -octanon und α -Tetralon mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid um. Sie arbeiteten dabei in Trichloräthylen als Lösungsmittel. Nach ihrer Vorschrift wurde aus dem α -Tetralon das 1-Chlor-2-formyl-3,4-dihydro-naphthalin (I) mit 77-%iger Ausbeute dargestellt. Ebenso gelang die Darstellung des 1-Formyl-2-chlor-3,4-dihydro-naphthalin (II) aus dem β -Tetralon mit 72 %iger Ausbeute. Die Umsetzung des 4-Keto-4,5,6,7-tetrahydro-thionaphthens mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid zum 4-Chlor-5-formyl-6,7-dihydro-thionaphthen (III) gelang nur in Dimethylformamid als Lösungsmittel mit befriedigender Ausbeute (77 %). Arbeiteten wir dagegen in Trichloräthylen als Lösungsmittel, so sank die Ausbeute auf 15 - 30 % der Theorie.

Die drei dargestellten β -Chlor-vinylaldehyde I, II und III reagierten mit schwefelsaurer, methanolischer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung unter Bildung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone mit guter Ausbeute.

In der umseitigen Tabelle I ist eine Übersicht der aus Ringketonen mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid dargestellten β -Chlor-vinylaldehyde gegeben.

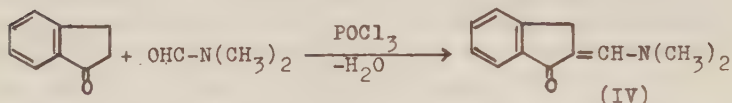
Tabelle I

Übersicht über die aus Ringketonen mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid dargestellten β -Chlor-vinylaldehyde

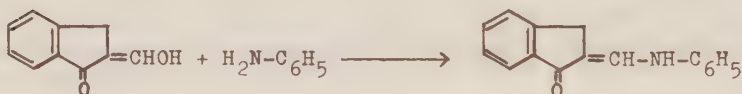
Name	Sdp/Smp.	Ausbeute	Eigenschaften
1) 1-Chlor-2-formyl-3,4-dihydro-naphthalin  (I)	Lit: 4) Sdp: 145-153° b. 5 mm Smp: 37°	77 %	schwach gelbe Kristalle
2) 1-Formyl-2-chlor-3,4-dihydro-naphthalin  (II) 2,4-Dinitrophenyl-hydrason von II	Sdp: 108-112° bei 0,1-0,2mm Smp: 31° Smp: 192-193°	72 % 75 %	farblose Kristalle rote Nadeln
3) 4-Chlor-5-formyl-6,7-dihydro-thionaphthen  (III) 2,4-Dinitrophenyl-hydrason von III	Sdp: 105-110° bei 0,1-0,2mm Smp: 58-60° Smp: 236-238°	77 % 73 %	farblose Nadeln dunkelrote Nadeln

2) Umsetzung von α -Indanon mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid

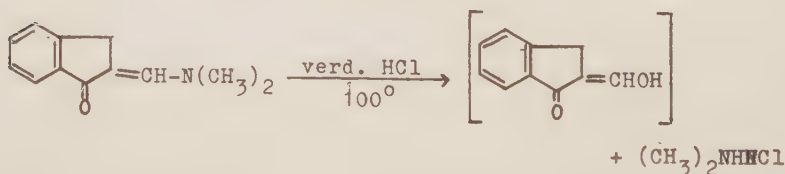
Die Umsetzung von α -Indanon mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid in Trichloräthylen zum 1-Chlor-2-formyl-(3H)-inden gelang nicht. Es trat Kondensation zwischen 1 Mol α -Indanon und 1 Mol Dimethylformamid unter Wasserabspaltung ein. Dabei fungierte Phosphoroxychlorid als saures Kondensationsmittel.

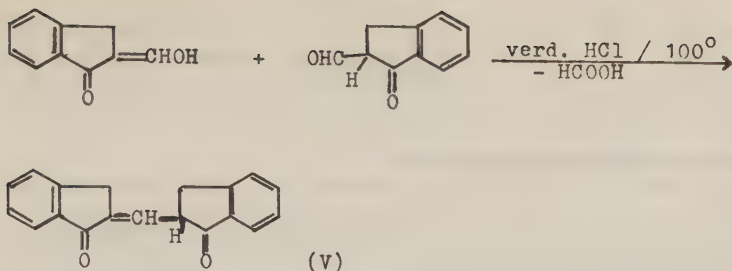


Die Bildung des 2-(N-Dimethylaminomethylen)-1-hydrindons (IV) erfolgte bei Raumtemperatur mit einer Ausbeute von 35 - 40 %. Bei Temperaturen zwischen 40 und 80° trat immer mehr oder weniger vollständige Verharzung der Reaktionsmischung ein. Die von uns erhaltene Verbindung IV läßt sich als Derivat des 2-Hydroxymethylen-1-hydrindons auffassen. S. Ruhemann und St. I. Levy⁵⁾ erhielten z. B. durch Umsetzung von 2-Hydroxymethylen-1-hydrindon mit Anilin die entsprechende Anilino-Verbindung.



Zur Klärung der Konstitution versuchten wir das erhaltene 2-(N-Dimethylaminomethylen)-1-hydrindon (IV) unter Erwärmung mit verdünnter, wässriger Salzsäure zum 2-Hydroxymethylen-1-hydrindon und Dimethylaminhydrochlorid zu spalten. Die Spaltung erfolgte sicher, jedoch erhielten wir nicht das erwartete 2-Hydroxymethylen-1-hydrindon, sondern ein Kondensationsprodukt, das rote 2-(Oxo-hydrindyl-methylen)-1-hydrindon (V), das sich aus zwei Molekülen 2-Hydroxymethylen-1-hydrindon unter Abspaltung von Ameisensäure gebildet hatte.

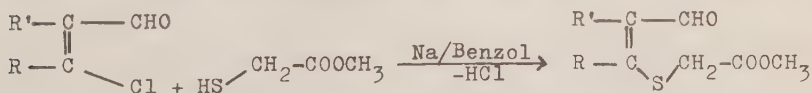




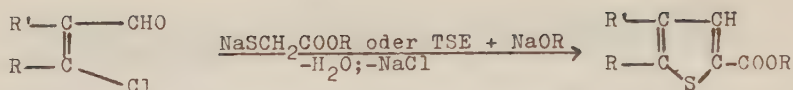
Dasselbe Kondensationsprodukt erhielten schon S. Ruhemann und St. I. Levy ⁵⁾ beim trockenen Erhitzen des 2-Hydroxymethylen-1-hydrindons auf Temperaturen von $120 - 130^\circ$. 2-(Oxo-hydrindylmethyl)-1-hydrindon (V) löst sich beim Erwärmen in 1 Mol Kalilauge mit rotvioletter Farbe auf. Mit einem Überschuß an Kalilauge fällt ein grauschwarzes Kaliumsalz aus. 2-(Oxo-hydrindylmethyl)-1-hydrindon (V) besitzt keinen definierten Schmelzpunkt; es erweicht bei 217° und schmilzt unter Gasentwicklung bei ungefähr 230° . Alle diese Angaben konnten bestätigt werden. Die von uns dargestellte Verbindung V erweist sich somit mit dem von S. Ruhemann und St. I. Levy ⁵⁾ erhaltenen 2-(Oxo-hydrindylmethyl)-1-hydrindon als identisch.

3) Umsetzung der β -Chlor-vinylaldehyde I, II und III mit Thioglykolsäuremethylester

H. Fießelmann und K. H. Schmidt ³⁾ setzten ihre β -Chlor-vinylaldehyde mit dem Natriumsalz des Thioglykolsäuremethylesters um. Sie arbeiteten mit granuliertem Natrium in absolutem Benzol oder Toluol und erhielten das Michael-additionsprodukt an die Doppelbindung des ungesättigten Aldehyds unter gleichzeitiger Chlorwasserstoffabspaltung:

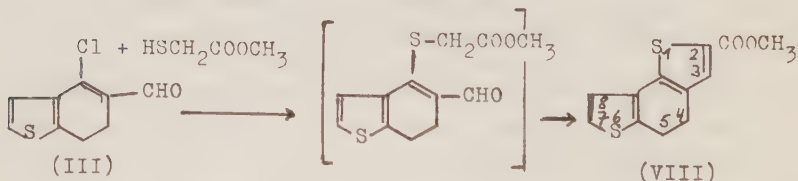
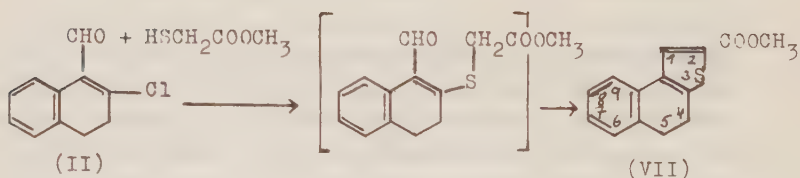
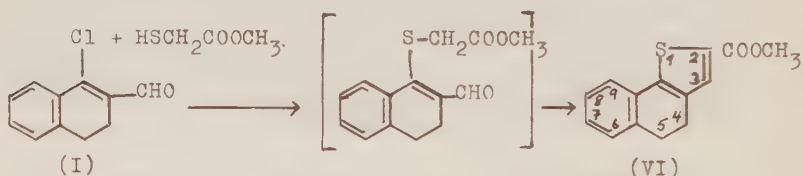


Mit einem Überschuß des Natriumsalzes des Thioglykolsäureesters oder mit Natriummethylat und Thioglykolsäureester trat sofort Ringschluß zum Thiophen-2-carbonsäureester ein.



(TSE = Thioglykolsäureester)

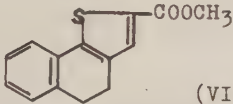
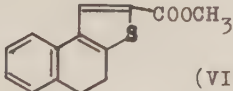
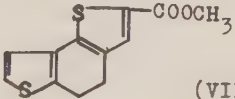
Sie gelangten so nach der ersten Methode zu β -(Carbomethoxymethylmercapto)-vinylaldehyden, während sie nach dem zweiten Verfahren direkt substituierte Thiophen-2-carbonsäureester erhielten. Auch unsere β -Chlor-vinylaldehyde I, II und III ließen sich mit Thioglykolsäuremethylester und methanolischer Natriummethylatlösung direkt im Eintopfverfahren zu den höher kondensierten Thiophen-2-carbonsäureestern VI, VII und VIII umsetzen. Die Reaktion verläuft unter Michaeladdition, Chlorwasserstoffabspaltung, cyclisierender Aldolkondensation und anschließender Wasserabspaltung direkt zum Ringprodukt:



Nachfolgende Tabelle II vermittelt eine Übersicht über die dargestellten Thiophen-2-carbonsäuremethylester und deren Eigenschaften.

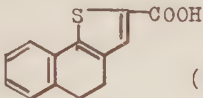
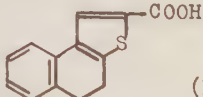
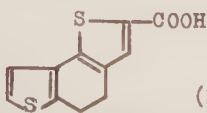
Tabelle II

Übersicht über die dargestellten Thiophen-2-carbonsäure-
ester und deren Eigenschaften.

Name	Smp:	Ausbeute	Eigenschaft.
1) 4,5-Dihydro-naphtho- (1,2-b)-thiophen-2- carbonsäuremethylester  (VI)	80-81°	79 %	schwach gelbe Bl.
2) 4,5-Dihydro-naphtho- (2,1-b)-thiophen-2- carbonsäuremethylester  (VII)	96-97°	53 %	farblose Nadeln
3) 4,5-Dihydro-benzo- (1,2-b;3,4-b')-di- thiophen-2-carbon- säuremethylester  (VIII)	69-70°	74 %	farblose Blättchen

4) Verseifung der dargestellten Ester zu den Säuren

Die unter 3) erhaltenen Ester VI, VII und VIII wurden mit wässriger 2n Natronlauge auf dem Wasserbad verseift. Die mit durchschnittlich 80 %iger Ausbeute erhaltenen Säuren IX, X und XI sind farblose, kristalline Verbindungen, die 110° bis 130° höher schmelzen als die zugehörigen Ester. Sie sind alle wasserunlöslich und lassen sich durch Umkristallisieren aus Eisessig oder Methanol/Wasser Gemischen reinigen. Nachfolgende Tabelle III gibt eine kurze Übersicht.

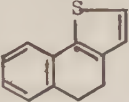
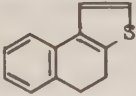
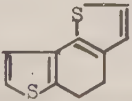
Tabelle III			
Übersicht über die durch Verseifung der Ester dargestellten Säuren			
Name	Smp.	Ausbeute	Eigenschaften
1) 4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäure  (IX)	211°	80 %	farblose Kristalle
2) 4,5-Dihydro-naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäure  (X)	205°	81 %	farblose Blättchen bzw. Nadeln
3) 4,5-Dihydro-benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäure  (XI)	205-206°	80 %	farblose Blättchen

5) Decarboxylierung der Säuren.

Die dargestellten Säuren IX, X und XI lassen sich durch Erhitzen mit Kupferpulver ⁷⁾ decarboxylieren. Dabei wurden schwach gelbe Öle mit meist über 80 %iger Ausbeute erhalten. Mit dem Reagenz nach Harthougl ⁷⁾ (Cer-IV-ammonium-nitrat in salpetersaurer Lösung) geben sie charakteristische Farbreaktionen. Ferner ließ sich vom 4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen (XII) ein in orangeroten Nadeln kristallisierendes Pikrat vom Schmelzpunkt 66-67° darstellen. Nachfolgende Tabelle IV erläutert die erhaltenen Verbindungen.

Tabelle IV

Übersicht über die durch Decarboxylierung erhaltenen Thiophene

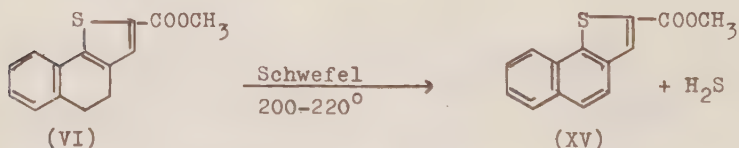
Säure	Name	Sdp.	Ausbeute	Farbreaktion
1) IX	4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen  (XII)	110-112° b. 0,4 mm	88 %	blauviolett
2) X	4,5-Dihydro-naphtho-(2,1-b)-thiophen  (XIII)	118-120° b. 0,1 mm	75 %	
3) XI	4,5-Dihydro-benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen  (XIV)	112-115° b. 0,05 mm	82 %	dunkelgrün

Zweiter Abschnitt:

Dehydrierung der Ester VI, VII und VIII mit Schwefel; Verseifung und Decarboxylierung der Säuren zu den Thiophen-homologen

Um zu den gewünschten Thiophenen zu gelangen, war noch eine Dehydrierung nötig. Hierzu verwendeten wir Schwefel. Diese Methode geht auf L. Ruzicka und Mitarbeiter ^{8,9)} zurück, die aus einer Reihe von Sesquiterpenderivaten durch Dehydrierung mit Schwefel zu den entsprechenden Naphthalinkohlenwasserstoffen gelangten.

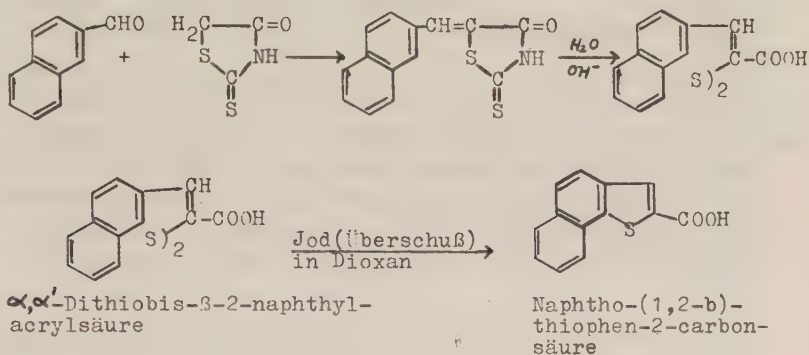
Man dehydriert stets mit der äquivalenten Menge Schwefel, entweder in der Schmelze, oder, was jedoch seltener ist, in einem Lösungsmittel, besonders in Dimethylformamid. Wir arbeiteten in der Schmelze unter Vermeidung eines Überschusses an Schwefel, um Nebenreaktionen zu verhindern. Die Schwefelwasserstoffentwicklung begann bei 200–220° und war, je nach eingesetzter Menge, in 1 bis 2 Stunden beendet. Nach dem Erkalten erstarrte das Reaktionsgemisch zu einem dunkelbraunen Schmelzkuchen. Bei der Dehydrierung des Esters VI wurde der erhaltene Schmelzkuchen mehrmals aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Aktivkohle umkristallisiert. Dabei wurden schwach rosa gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 88–89° in einer Ausbeute von 75–80 % erhalten. Die schwach rötliche Färbung des Naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäureesters (XV) ist sicher auf geringe Spuren Schwefel zurückzuführen, die sich durch Umkristallisieren nur schwer entfernen lassen. Eine vollkommene Reinigung konnte in diesem Fall durch Wasserdampfdestillation erzielt werden. Die nun farblosen Nadeln zeigten den gleichen Schmelzpunkt.



Ganz analog gelang auch die Dehydrierung der Ester VII, und VIII. Die erhaltenen Naphtho-thiophen- bzw. Benzo-dithiophen-2-carbonsäuremethylester XV, XVI und XVII wurden mit wässriger 2n Natronlauge zu den entsprechenden Naphtho-thiophen- bzw. Benzo-dithiophen-2-carbonsäuren XVIII, XIX und XX verseift.

a) Naphtho-(1,2-b)-thiophen

Die Synthese der Naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäure gelang E. Campaigne und R. Cline ¹⁰⁾ mit Hilfe eines Mehrstufenverfahrens aus β -Naphthaldehyd und Rhodanin wie folgt:

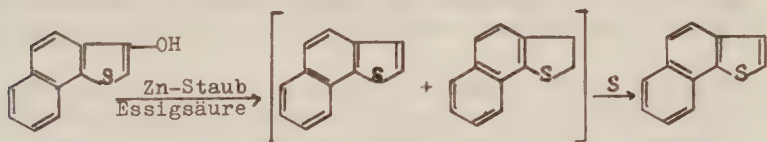


Die Naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäure wurde von den Autoren aus dem Disulfid in einer Ausbeute von 90 % als farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $257 - 258^\circ$ erhalten. Das zugrundeliegende Naphtho-(1,2-b)-thiophen konnte durch Decarboxylierung der Säure nur als teeriges Öl isoliert werden.

Die von uns dargestellte Naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäure (XVIII) vom Schmelzpunkt $253 - 254^\circ$ ließ sich dagegen glatt mit Kupferpulver zu dem gewünschten Naphtho-(1,2-b)-thiophen (XXI) decarboxylieren. Dieses fiel als farbloses Öl vom Siedepunkt $145 - 146^\circ$ bei 0,6 mm in einer Ausbeute von 65 % an. Es lieferte ein Pikrat, das in Form gelber Nadeln vom Schmelzpunkt $141 - 142^\circ$ kristallisierte. Das Naphtho-(1,2-b)-thiophen gibt mit salpetersaurer Cer-IV-ammoniumnitratlösung eine schwach grünolive Farbreaktion. Das auf diese Weise erhaltene Naphtho-(1,2-b)-thiophen konnte nicht kristallin erhalten werden.

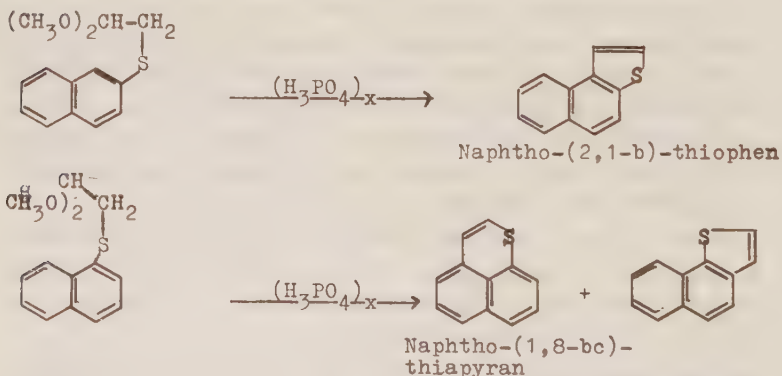
Dagegen beschreiben O. Kruber und A. Raeithel ¹¹⁾ diese Verbindung mit einem Schmelzpunkt von $25,2^\circ$. Sie erhielten sie aus dem Anthracenöl des Steinkohlenteers neben dem Naphtho-(2,1-b)-thiophen (4,5-Benzothionaphthen, Smp: 116°) W. Carruthers ¹²⁾ synthetisierte das Naphtho-(1,2-b)-thiophen (6,7-Benzothionaphthen) durch Reduktion des 6,7-Benzothioindoxyls mit Zinkstaub und Essigsäure. Er erhielt

eine Mischung von Naphtho-(1,2-b)-thiophen neben einem Dihydro-Derivat, das sich mit Schwefel zum Naphtho-(1,2-b)thiophen dehydrieren ließ:

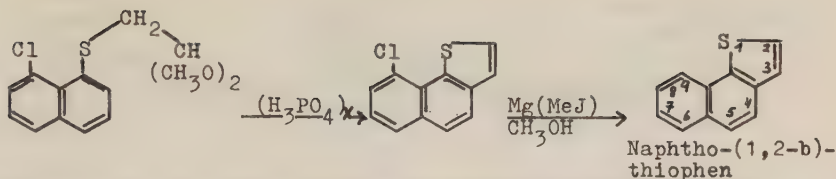


Das Naphtho-(1,2-b)-thiophen wird von W. Carruthers als farbloses Öl mit einem Siedepunkt von 120° bei 0,2 mm, das alsbald zu farblosen Prismen mit einem Schmelzpunkt von $27-28^{\circ}$ erstarrt, beschrieben. Zur weiteren Charakterisierung diente ein Pikrat, das in Form feiner gelber Nadeln mit einem Schmelzpunkt von $143-144^{\circ}$ erhalten wurde.

B. D. Tilak ¹⁴⁾ gelang es auf einfache Weise durch Umsetzung von Naphthalin-2-thiol mit Bromacetaldehyddimethylacetal und anschließendem Ringschluß mit Polyphosphorsäure zum Naphtho-(2,1-b)-thiophen (4,5-Benzothionaphthen) vom Schmelzpunkt $114-115^{\circ}$ zu kommen. Der Versuch diese Reaktionsfolge auf das Naphthalin-1-thiol zu übertragen führte zu einem Gemisch aus Naphtho-(1,2-b)-thiophen und Naphtho-(1,8-bc)-thiapyran ¹⁵⁾



Eindeutig gelangte er mit V. K. Dikshit ¹⁶⁾ zum Naphtho-(1,2-b)-thiophen, als er im Naphthalin-1-thiol die 8-Stellung durch Chlor schützte, mit Bromacetaldehyddimethylacetal umsetzte, ringschloß und das Chlor mit Magnesium reduktiv entfernte.



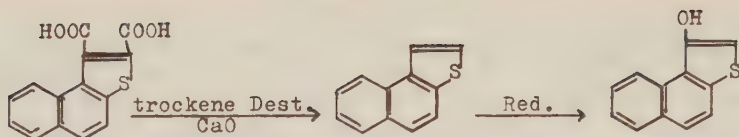
In dem uns nur zugänglichen Referat in den Chemical Abstracts ¹⁶⁾ ist für das Naphtho-(1,2-b)-thiophen ein Siedepunkt von 140 - 145° bei 10 mm angegeben, der nicht mit dem von uns gefundenen Siedepunkt übereinstimmt. Dies dürfte offensichtlich auf einen Druckfehler zurückzuführen sein, da andererseits der Schmelzpunkt des angegebenen Pikrats mit dem von uns und W. Carruthers ¹²⁾ gefundenen Schmelzpunkt für das Pikrat übereinstimmt.

b) Naphtho-(2,1-b)-thiophen

Wie bereits erwähnt konnte B. D. Tilak ¹⁴⁾ das Naphtho-(2,1-b)-thiophen ausgehend vom Naphthalin-2-thiol erhalten. Ausgehend vom α -Naphthaldehyd über β -1-Naphthyl-2-mercaptoacrylsäure bzw. dessen Disulfid und anschließendem Ringschluß mit Jod in Dioxan erhielten E. Campaigne und R. E. Cline ¹⁰⁾ auch die Naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäure in 52 %iger Ausbeute als farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 277 - 278°. Durch Decarboxylierung mit Kupfer konnten sie das Naphtho-(2,1-b)-thiophen als farblose Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 113 - 114° in 42 %iger Ausbeute gewinnen.

Die nach unserer Methode mit nahezu 85 %iger Ausbeute dargestellte Naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäure (XIX) zeigt die gleichen Eigenschaften; auch sie ließ sich glatt mit 80 %iger Ausbeute zum Naphtho-(2,1-b)-thiophen (XXII) mit einem Schmelzpunkt von 111° decarboxylieren. Mit salpetersaurer Cer-IV-ammoniumnitratlösung zeigt es in Benzol eine bernsteinfarbene Farbreaktion. Mit Isatin erhält man eine tief blaugrüne Indopheninreaktion.

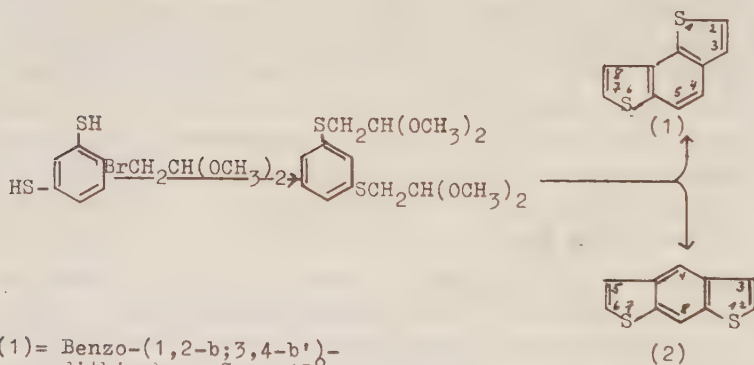
Erwähnt sei noch, daß im Jahre 1931 die Synthese von Naphtho-(2,1-b)-thiophen von F. Mayer und Mitarbeiter ¹³⁾ kurz ohne nähere Angaben beschrieben wurde. Sie erhielten das Naphtho-(2,1-b)-thiophen entweder durch Reduktion von 1-Hydroxynaphtho-(2,1-b)-thiophen oder durch trockene Destillation von Naphtho-(2,1-b)-thiophen-1,2-dicarbonsäure über Calciumoxid.



Durch Umkristallisation aus Ligroin erhielten sie Blättchen mit einem Schmelzpunkt von $108 - 109^{\circ}$. B. D. Tilak ¹⁴⁾ fand einen Schmelzpunkt von $114 - 115^{\circ}$. W. Carruthers ¹²⁾ beschreibt das Naphtho-(2,1-b)-thiophen mit einem Schmelzpunkt von $112 - 113^{\circ}$. Wir fanden einen Schmelzpunkt von 111° .

c) Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen

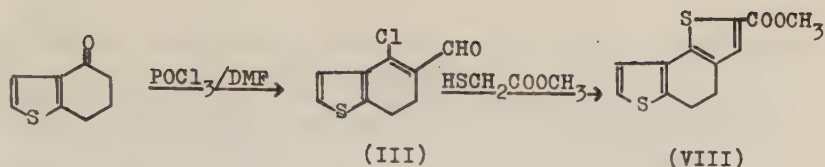
D. S. Rao und B. D. Tilak ¹⁷⁾ fanden, daß sich bei der Umsetzung von m-Dimercaptobenzol mit Bromacetaldehyddimethylacetal und anschließendem Ringschluß mit Phosphorpentoxyd in Benzol neben Benzo-(1,2-b;5,4-b')-dithiophen auch das Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen (Smp: 43°) bildet:



(1) = Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen. Smp: 43°

(2) = Benzo-(1,2-b;5,4-b')-dithiophen. Smp: 184°

Ausgehend vom 4-Keto-4,5,6,7-tetrahydrothionaphthen und Umsetzung mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid, sowie Thioglykolsäuremethylester und Natriummethylat erhielten wir eindeutig das erwartete Ringsystem des 4,5-Dihydrobenzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophens.



Das Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen (XXIII) selbst bekamen wir durch Dehydrierung des 4,5-Dihydro-benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäuremethylesters (VIII) mit Schwefel, sowie Verseifung des erhaltenen Esters (XVII) zur Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäure (XX) und deren Decarboxylierung mit Kupferpulver. Wir erhielten XXIII als farblose Blättchen vom Schmelzpunkt 40 - 41° in einer Ausbeute von 62 %. Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen (XXIII) zeigt mit salpetersaurer Cer-IV-ammoniumnitratlösung keine eindeutige Farbreaktion.

Die durch Dehydrierung der Ester VI, VII und VIII mit Schwefel erhaltenen Verbindungen, sowie die durch Verseifung und Decarboxylierung dargestellten Thiophen-Grundkörper sind in den Tabellen V, VI und VII übersichtlich zusammen gestellt.

Tabelle V

Übersicht über die durch Dehydrierung mit Schwefel dargestellten Ester.

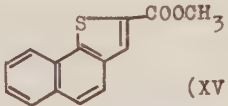
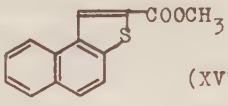
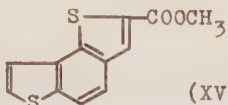
Name	Smp:	Ausbeute	Eigenschaft
1) Naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäuremethylester  (XV)	88-89°	78 %	farblose Nadeln
2) Naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäuremethylester  (XVI)	74-76°	84 %	farblose Nadeln
3) Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäuremethylester  (XVII)	102-103°	71 %	farblose Nadeln

Tabelle VI

Übersicht über die durch Verseifung, der in Tabelle V aufgeführten Ester, erhaltenen Säuren.

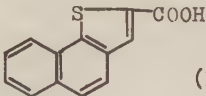
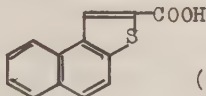
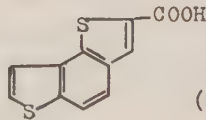
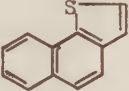
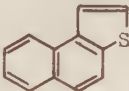
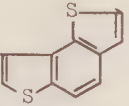
Name	Smp:	Ausbeute	Eigenschaften
1) Naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäure  (XVIII)	253-254° (Lit 10: 257-258°)	88 % (Lit 10: 60 %)	farblose Nadeln
2) Naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäure  (XIX)	273-278° (Lit 10: 277-278°)	85 % (Lit 10: 52 %)	farblose Nadeln
3) Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäure  (XX)	249-251°	84 %	leicht gelbl. Nadeln

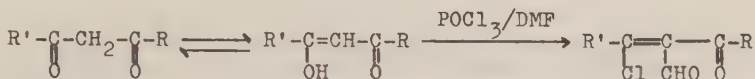
Tabelle VII			
Übersicht über die durch Decarboxylierung, der in Tabelle VI geordneten Säuren, erhaltenen Thiophene			
Name	Sdp/Smp:	Ausbeute	Eigenschaften
1) Naphtho-(1,2-b)-thiophen  (XXI)	145-146° b.0,6 mm (Lit ¹² : 120° b.0,2 mm)	65 %	farbloses Öl Cer-IV-Lsg: grünoliv
2) Naphtho-(2,1-b)-thiophen  (XXII)	Smp: 111° (Lit ¹⁰ : 113-114°)	80 % (Lit ¹⁰ : 42 %)	farblose Blättchen Cer-IV-Lsg: bernstein- farben
3) Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen  (XXIII)	Smp:40-41° (Lit ¹⁷ : Smp:43°)	62 %	farblose Blättchen Cer-IV-Lsg: keine ein- deutige Reakt.

Dritter Abschnitt

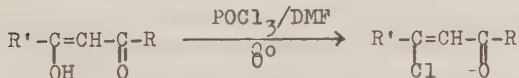
Darstellung von β -Chlor-vinylketonen

1) Aus 1,3-Diketonen mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid nach Vilsmeier

Nach der Vilsmeier'schen Methode lassen sich, wie im ersten Abschnitt beschrieben, aus Ketonen β -Chlor-vinylaldehyde darstellen. Wir versuchten nun die Synthese auf 1,3-Diketone (Benzoylacetone, Dihydroresorcin) zu übertragen und rechneten mit folgendem Reaktionsablauf:



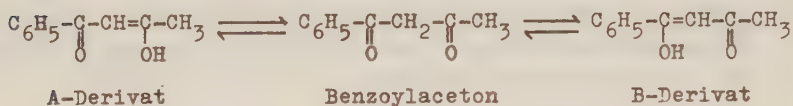
Unter den von W. Ziegenbein und W. Lang ⁴⁾ angegebenen Bedingungen trat jedoch jedesmal Verharzung des Reaktionsgemisches ein. Besonders beim Erhitzen der Reaktionsmischung auf 40 - 50° beobachteten wir anschließend beim Aufarbeiten eine vollständige Verharzung der eingesetzten Produkte. Wir änderten daher die Reaktionsbedingungen ab. Wir arbeiteten nicht mehr in einem chlorhaltigen Lösungsmittel (Trichloräthylen, Methylenschlorid), sondern in Dimethylformamid. Ferner arbeiteten wir grundsätzlich bei 0° oder besser noch darunter und zersetzten sofort nach Zugabe aller Komponenten die Reaktionslösung mit 4n Natriumacetatlösung. Allerdings erhielten wir nun keine β -Chlor-vinylaldehyde, sondern es trat nur Ersatz der in 1,3-Diketonen stark enolisierten Ketogruppe durch Chlor ein. Es entstehen also β -Chlor-vinylketone; das Dimethylformamid fungiert nur als Lösungsmittel. Die Reaktion läuft also wie folgt ab:



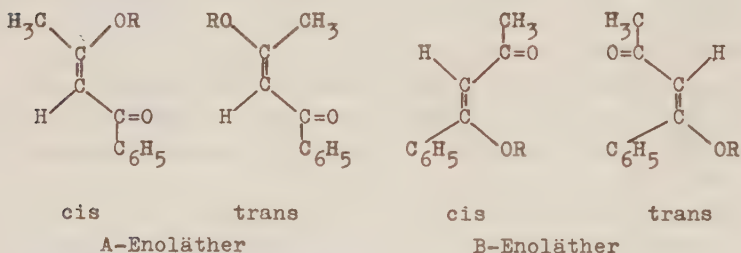
(DMF = Dimethylformamid)

Wir setzten als erstes Benzoylacetone nach dieser Methode um.

Als offenkettiges, unsymmetrisches β -Diketon kann das Benzoylaceton nun zwei Reihen von Enol-Derivaten bilden, die man nach einem Vorschlag von C. Weygand¹⁸⁾ als "A"-bzw. "B"-Derivate unterscheidet, je nach dem, ob die Enolisierung nach der Acetyl- bzw. nach der Benzoylseite des Benzoylacetons erfolgt ist.



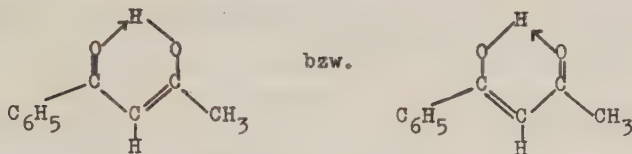
Die tautomeren Formen des Benzoylacetons wurden von B. Eistert und E. Merkel¹⁹⁾ mit Hilfe der Enolmethyläther näher untersucht. Wegen der in den Enolderivaten vorhandenen Doppelbindung sind nun von der A- und B-Reihe cis- und trans-isomere Formen möglich:



Diese Tatsache war für uns von besonderer Bedeutung, da ein β -Chlor-vinylketon nur dann mit Thioglykolsäureester ring-schließen kann, wenn das Chlor zu der benachbarten Ketogruppe in cis-Stellung steht.

Die β -Diketo-Form des Benzoylacetons ist in freiem Zustand unbekannt. Nach den Ergebnissen der Brom-Titration und der UV-Messungen (Lit.²⁰⁾) bestehen in verdünnten Lösungen Gleichgewichte zwischen Enolformen und nicht-enolischen, vermutlich auch Diketo-Anteilen, deren Zusammensetzung von der Natur des Lösungsmittels abhängig ist. Besonders in

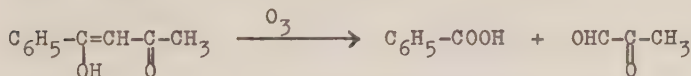
hydrophoben Lösungsmitteln (z.B. Hexan) ist der Enolgehalt sehr groß, da hier die cis-Enolformen chelatisiert vorliegen:



Enol - Chelate

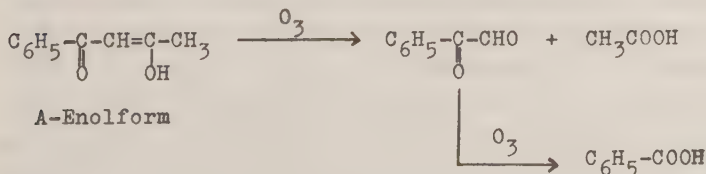
C. Weygand ¹⁸⁾ setzte Benzoylacetone mit ätherischer Diazomethanlösung um, und er erhielt, wie L. Claisen ²¹⁾ aufklärte, hauptsächlich A-Enolmethyläther, dem höchstens 30 % B-Enolmethyläther beigemischt waren. B. Eistert und E. Merkel ¹⁹⁾ bestätigten dieses Ergebnis. Das Enol-Chelat verhält sich also gegenüber Diazomethan wie ein Tautomerengemisch.

Andererseits erhielten J. Schreiber und P. Herold ²²⁾ bei der Einwirkung von Ozon auf Benzoylacetone 97 % Benzoesäure neben Methylglyoxal:



B-Enolform

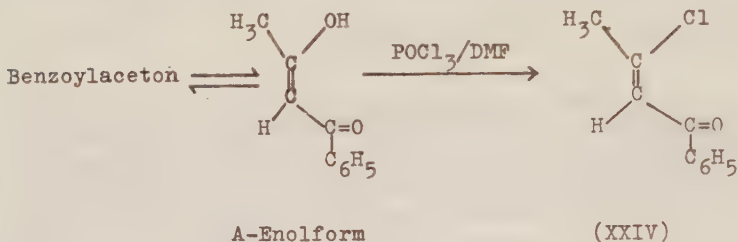
Man könnte dieses Ergebnis als Beweis dafür ansehen, daß das Benzoylacetone praktisch völlig in der B-Enolform vorliegt. Man muß jedoch berücksichtigen, daß das primär aus A-Enoläthern zu erwartende Phenylglyoxal durch Ozon leicht zu Benzoesäure abgebaut wird, wie C. Weygand ²³⁾ beobachtet hat.



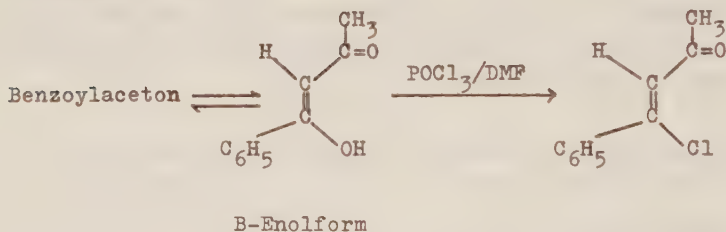
A-Enolform

Die Enolisierung des Benzoylaceton hängt also vom Lösungsmittel ab. Wir konnten bei der Umsetzung von Benzoylaceton mit Phosphoroxychlorid in Dimethylformamid daher nicht voraussehen, ob die A- oder B-Enolform reagiert. Somit mußten wir die folgenden zwei Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes in Betracht ziehen:

Reaktionsweg I:

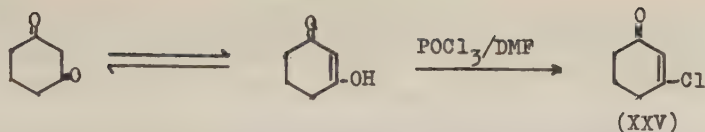


Reaktionsweg II:



Durch Umsetzung mit Thioglykolsäuremethylester gelang es uns, das entstandene β -Chlor-vinylketon in 3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XXXII) überzuführen (siehe fünfter Abschnitt). Damit war erwiesen, daß für die Chlorierung des Benzoylaceton mit Phosphoroxychlorid nur der Reaktionsweg I in Frage kam. Bei dem erhaltenen β -Chlor-vinylketon handelt es sich also um das 1-Methyl-1-chlor-vinyl-phenylketon (XXIV). Es wurde als farbloses Öl vom Siedepunkt 68 - 69° bei 0,15 mm in einer Ausbeute von 79 % erhalten.

Auch die Umsetzung von Dihydroresorcin mit Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid führte ebenfalls nur zu einem β -Chlor-vinylketon. Eine enolisierte Ketogruppe im Dihydroresorcin wurde durch Chlor ersetzt:



Wir erhielten das 1-Chlor-1-cyclohexen-3-on (XXV) als farbloses Öl vom Siedepunkt 81 - 82° bei 13 mm (Lit ²⁴: Sdp: 104° bei 24 mm) in maximaler Ausbeute von 67 %. Letztere ist stark von den Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Temperatur und Menge Phosphoroxychlorid) abhängig. Nachfolgende Übersicht erläutert dies:

Umsetzung von 0,3 Mol Dihydroresorcin

Lösungsmittel	POCl ₃	Temperatur	Ausbeute	Endprodukt
CH ₂ Cl ₂ + 0,66 Mol DMF	0,66 Mol	1/2 ^h : 0°	67 %	XXV
CH ₂ Cl ₂ + 0,66 Mol DMF	0,66 Mol	2 ^h : 40°	17 %	XXV
CH ₂ Cl ₂ + 0,66 Mol DMF	0,20 Mol	1/2 ^h : 0°	44 %	XXV
CH ₂ Cl ₂	0,20 Mol	1/2 ^h : 0°	22 %	XXV
DMF	0,66 Mol	2 ^h : 40°	----	dunkles Harz

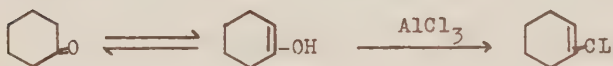
Sowohl beim 1-Methyl-1-chlor-vinyl-phenylketon (XXIV), als auch beim 1-Chlor-1-cyclohexen-3-on (XXV) handelt es sich um nicht sehr beständige Verbindungen, die mehr oder weniger Salzsäure abspalten und somit beim längeren Stehen (auch im Kühlschrank bei tiefer Temperatur) unter Braun- bis Schwarzfärbung verharzen. Das 1-Methyl-1-chlor-vinyl-phenylketon (XXIV) läßt sich als 2,4-Dinitrophenylhydrazon mit einem Schmelzpunkt von 182 - 183° charakterisieren. Das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des 1-Chlor-1-cyclohexen-3-on (XXV) schmilzt bei 168 - 170°.

Die aus Benzoylacetone und Dihydroresorcin mit Phosphoroxychlorid erhaltenen β -Chlor-vinylketone sind in Tabelle VIII mit aufgeführt.

2) Aus Ketonen mit Aluminiumchlorid und Carbonsäurechloriden

N. K. Kochetkov und Mitarbeiter^{25,26)} stellten β -Chlor-vinylketone aus cyclischen Ketonen mit Aluminiumchlorid und Carbonsäurechloriden dar. Die Reaktion verläuft wie folgt:

Die cyclischen Ketone (z.B. Cyclohexanon, Cyclopentanon) reagieren in der Enolform. Die enolisierte Keto-Gruppe wird durch überschüssiges Aluminiumchlorid durch Chlor ersetzt. Alsdann reagiert der Wasserstoff in Nachbarstellung mit dem aus Aluminiumchlorid und Carbonsäurechlorid gebildeten Komplex nach Art einer Friedel-Craft'schen Reaktion.

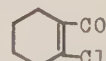


Wir setzten nach dieser Methode Cyclopentanone und Cyclohexanon mit Aluminiumchlorid und Acetyl- bzw. Propionylchlorid um und erhielten 1-Acetyl-2-chlor-1-cyclopenten (XXVI), 1-Propionyl-2-chlor-1-cyclopenten (XXVII) und 1-Acetyl-2-chlor-1-cyclohexen (XXVIII). Auch Methyläthylketon reagiert unter diesen Bedingungen mit Aluminiumchlorid und Acetylchlorid zu 1-Chlor-1,2-dimethyl-1-butenon-(3) (XXIX).

Wie N. K. Kochetkov und Mitarbeiter^{25,26)} berichten, verläuft die Reaktion je nach eingesetztem Keton mit sehr unterschiedlicher Ausbeute. Bei der Darstellung der obengenannten β -Chlor-vinylketone erhielten auch wir Ausbeuten, die sich zwischen 30 und 80 % bewegen.

Die als farblose Flüssigkeiten erhaltenen β -Chlor-vinylketone XXVI, XXVII, XXVIII und XXIX sind sehr instabil und polymerisieren bald unter Bildung dunkelgefärbter, harziger Produkte. Sie reagieren infolge HCl-Abspaltung stark sauer und halten sich im Kühlschrank nur kurze Zeit. Wir setzten sie daher sofort mit Thioglykolsäuremethylester zu stabilen

substituierten Thiophenverbindungen um (siehe fünfter Abschnitt). Die dargestellten β -Chlor-vinylketone sind in folgender Tabelle VIII zusammengestellt.

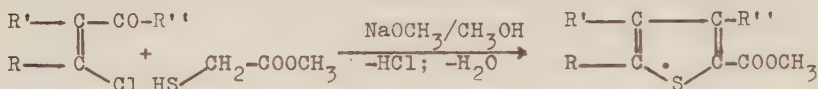
Tabelle VIII			
Übersicht über die dargestellten β -Chlor-vinylketone.			
Ausgangsketon	β -Chlor-vinylketon	Sdp:	Ausbeute
1) Benzoylaceton	1-Methyl-1-chlor-vinyl-phenylketon $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl} \end{array} \quad (\text{XXIV})$	68-69° b. 0,15 mm	79 %
2) Dihydroresorcin	1-Chlor-1-cyclohexen-3-on  Cl (XXV)	81-82° b. 13 mm (Lit ²⁴ : 104° b. 24 mm)	67 %
3) Cyclopentanon	1-Acetyl-2-chlor-1-cyclopenten  $\text{CO}-\text{CH}_3$ Cl (XXVI)	86-87° b. 13 mm (Lit ²⁵ : 91-92° b. 22 mm)	29 % (Lit ²⁵ : 31 %)
4) Cyclopentanon	1-Propionyl-2-chlor-1-cyclopenten  $\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$ Cl (XXVII)	97-98° b. 13 mm (Lit ²⁵ : 97-98° b. 13 mm)	31 % (Lit ²⁵ : 37 %)
5) Cyclohexanon	1-Acetyl-2-chlor-1-cyclohexen  $\text{CO}-\text{CH}_3$ Cl (XXVIII)	108-109° b. 15 mm (Lit ²⁶ : 108-109° b. 15 mm)	74 % (Lit ²⁶ : 82 %)
6) Methyläthylketon	1-Chlor-1,2-dimethyl-1-buten-3-on $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{Cl} \end{array} \quad (\text{XXIX})$	79-80° b. 25 mm	38 %

Das von uns auf diese Art hergestellte 1-Methyl-1-carbomethoxymethylmercapto-vinyl-phenylketon (XXX) blieb nach dem Aufarbeiten als öliges Rückstand im Kolben zurück und konnte nicht destilliert werden. Die Umsetzung mit Natriummethylatlösung zum 3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XXXII) gelang ohne weiteres. (siehe auch fünfter Abschnitt) Das 1-Carbomethoxymethylmercapto-1-cyclohexen-3-on (XXXI) erhielten wir in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt $36 - 37^{\circ}$ in einer Ausbeute von 76 %. Es ließ sich mit Natriummethylat nicht ringschließen, da die Methylengruppe zur benachbarten Keto-Gruppe in trans-Stellung steht.

Fünfter Abschnitt

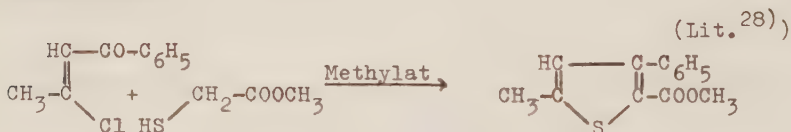
1) Umsetzung von β -Chlor-vinylketone mit Thioglykolsäure-methylester und Natriummethylat

Die Umsetzung der dargestellten β -Chlor-vinylketone (s. dritter Abschnitt) mit Thioglykolsäuremethylester und Natriummethylat führt unter Michaeladdition, Chlorwasserstoffabspaltung, cyclisierender Aldolkondensation und anschließender Wasserabspaltung direkt zum Ringprodukt:



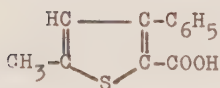
Bei dem aus Benzoylacetone mit Phosphoroxychlorid erhaltenen β -Chlor-vinylketon (XXIV) mußte zunächst mit zwei Möglichkeiten des Reaktionsverlaufes gerechnet werden, je nach dem, ob das Chlor in Nachbarstellung zur Phenylgruppe oder in Nachbarstellung zur Methylgruppe im Benzoylacetone eingetreten war:

Reaktionsweg I:



(XXXII)
Smp: 100-101°

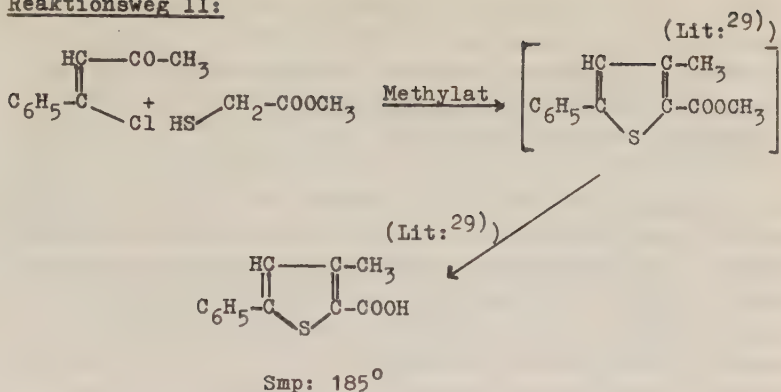
(Lit.²⁸⁾)



(XXXVII)

Smp: 191-192°

Reaktionsweg II:



Wir erhielten nun bei obiger Umsetzung einen festen Ester (XXXII) mit einem Schmelzpunkt von $100 - 101^\circ$, der mit dem von H. Fießelmann und E. Gründel ²⁸⁾ beschriebenen 3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester identisch war. Der entsprechende 3-Methyl-5-phenyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester, der nach Reaktionsweg II entstehen müßte, wird von H. Fießelmann und R. Knerr ²⁹⁾ nur als Zwischenprodukt, welches nicht rein dargestellt werden konnte, beschrieben.

Wir verseiften anschließend den erhaltenen 3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XXXII) mit verdünnter Natronlauge und erhielten die 3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäure (XXXVII) mit einem Schmelzpunkt von $191 - 192^\circ$. Sie erwies sich als identisch mit der von H. Fießelmann und E. Gründel ²⁸⁾ beschriebenen Säure. Der Mischschmelzpunkt mit der 3-Methyl-5-phenyl-thiophen-2-carbonsäure (Lit. ²⁹⁾ Verbindung XX) schließlich zeigte eine Depression von mehr als 40° , war also mit der von H. Fießelmann und R. Knerr ²⁹⁾ auf anderem Wege erhaltenen Säure nicht identisch. Bei unserem dargestellten 3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XXXII) bzw. der daraus erhaltenen Säure (XXXVII) handelt es sich also um Verbindungen, die H. Fießelmann und E. Gründel ²⁸⁾ auf anderem Wege erhalten haben. Nach diesem Befund muß der von uns angenommene

Reaktionsweg II (Seite 31) ausgeschlossen werden. Die Reaktion verläuft also nach dem Reaktionsweg I (Seite 30). Gleichzeitig ist damit erwiesen, daß die Chlorierung des Benzoylacetons mit Phosphoroxychlorid nach Reaktionsweg I (Seite 24) verläuft.

Die Umsetzung der β -Chlor-vinylketone XXVI, XXVII, XXVIII und XXIX mit Thioglykolsäuremethylester und Natriummethylat führen zu den substituierten Thiophen-2-carbonsäureestern XXXIII, XXXIV, XXXV und XXXVI. Der Ringschluß verläuft mit einer Ausbeute von 70 - 80 %. Die erhaltenen Thiophen-2-carbonsäuremethylester besitzen niedrige Schmelzpunkte und werden in farblosen Kristallen oder Blättchen erhalten. Wir haben sie in Tabelle IX übersichtlich zusammengestellt.

2) Verseifung der Thiophen-2-carbonsäuremethylester

Die erhaltenen Thiophen-2-carbonsäuremethylester XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV und XXXVI wurden mit 2n wässriger Natronlauge durch Kochen unter Rückfluß verseift. Nach dem Abkühlen erhält man meist eine klare gelbe oder rötliche Lösung. In einigen Fällen sind die Natriumsalze der Thiophen-carbonsäuren in der Kälte schwer löslich und fallen aus. In diesen Fällen säuert man bereits in der Hitze mit verdünnter Salzsäure an; die Säuren fallen in flockiger Form aus. Man erhält die freien Thiophen-2-carbonsäuren XXXVII, XXXVIII, XXXIX, XL und XLI. Sie lassen sich aus Eisessig oder verdünntem Methanol umkristallisieren und werden in farblosen Nadeln oder Blättchen isoliert. Sie zeigen im Vergleich zu den entsprechenden Estern einen wesentlich höheren Schmelzpunkt. Die Verseifung gelingt durchschnittlich mit 80 - 90 %iger Ausbeute.

Die erhaltenen Säuren sind in Tabelle X aufgeführt.

Tabelle IX

Übersicht über die aus 3-Chlor-vinylketonen und Thioglykolsäuremethylester dargestellten Thiophen-2-carbonsäuremethylester.

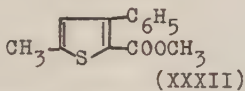
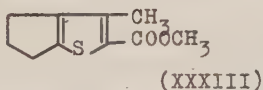
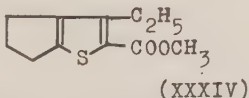
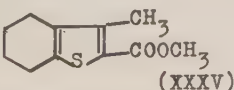
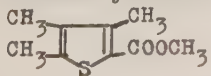
3-Chlor-vinylketon	Ester	Smp:	Ausbeute	Eigenschaften
1) XXIV	3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester  (XXXII)	100-101° (Lit ²⁸ : 100°)	86 %	farblose Nadeln
2) XXVI	4,5-Cyclopenteno-3-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester  (XXXIII)	28°	80 %	schwach gelbe Krist.
3) XXVII	4,5-Cyclopenteno-3-äthyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester  (XXXIV)	30°	70 %	schwach gelbe Krist.
4) XXVIII	4,5-Cyclohexeneo-3-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester  (XXXV)	42°	71 %	farblose Blättchen
5) XXIX	3,4,5-Trimethyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester  (XXXVI)	51-52° (Lit ²⁸ : 53°)	68 %	farblose Blättchen

Tabelle X

Übersicht über die durch Verseifung dargestellten Thiophen-2-carbonsäuren.

Ausgangs Ester	Säuren	Smp:	Ausbeute	Eigenschaft
1) XXXII	3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäure  (XXXVII)	191-192° (Lit 28: 192°)	90 %	farblose Nadeln
2) XXXIII	4,5-Cyclopenteno-3-methyl-thiophen-2-carbonsäure  (XXXVIII)	202-203°	89 %	farblose Kristalle
3) XXXIV	4,5-Cyclopenteno-3-äthyl-thiophen-2-carbonsäure  (XXXIX)	176-177°	89 %	farblose Kristalle
4) XXXV	4,5-Cyclohexeno-3-methyl-thiophen-2-carbonsäure  (XL)	218°	80 %	farblose Blättchen
5) XXXVI	3,4,5-Trimethyl-thiophen-2-carbonsäure  (XLI)	206-207° (Lit 28: 209°)	87 %	farblose Blättchen

3) Darstellung von substituierten Thiophenhomologen durch Decarboxylierung

Wir decarboxylierten unsere Thiophen-2-carbonsäuren, indem wir sie mit der gleichen Gewichtsmenge Naturkupfer C gut verrieben und die Mischung in einem kleinen Destillationskolben mit Kühler mit frei fächernder Flamme erhitzen. Beim Entstehen von viel Nebel wurde etwas langsamer erhitzt, um ein Wegsublimieren von nicht umgesetzter Säure mit dem CO_2 zu verhindern. Die in meist über 60 - 70 %iger Ausbeute übergehenden Flüssigkeiten waren meistens farblos oder nur sehr schwach gefärbt und konnten bei der wiederholten Destillation in guter Reinheit als leichtbewegliche, nach Benzolhomologen riechenden Flüssigkeiten erhalten werden. Nach einigen Tagen färbten sich alle leicht gelb bzw. braun.

4) Farbreaktionen der substituierten Thiophenhomologen mit Cer-IV-nitratlösung

H.D. Hartough ⁷⁾ gibt für substituierte Thiophene Farbreaktionen mit salpetersaurer Cer-IV-ammoniumnitratlösung an. H. Habicht ³⁰⁾ und K.H. Schmidt ³⁾ haben diese Reaktion als Tüpfelreaktion durchgeführt. H. Habicht erhielt für 3,4-substituierte Thiophene eine Blaufärbung, K. H. Schmidt für 2,3-substituierte Thiophene eine blutrote bis rotbraune Färbung. Die Tüpfelreaktion wurde auch von uns auf die dargestellten Thiophenhomologen angewandt.

Ein Tropfen des Thiophens und ein Tropfen des Reagenzes wurden in einer Porzellanschale zusammengegeben. Nach kurzer Zeit färbten sich die substituierten Thiophene blauviolett oder rosa in verschiedenen Abstufungen. Der dünne Farbfilm haftet meist an der Schale, während die gelbe Cer-IV-ammoniumnitratlösung beim Bewegen der Schale abfließt.

Die erhaltenen substituierten Thiophene sowie ihre Farbreaktionen mit salpetersaurer Cer-IV-ammoniumnitratlösung sind in Tabelle XI aufgeführt.

Tabelle XI				
Übersicht über die dargestellten substituierten Thiophene sowie deren Farbreaktion mit Cer-IV-ammoniumnitratlösung				
Ausgangssäure	Thiophenhomologe	Sdp:	Ausbeute	Farbreaktion
1) XXXVIII	4,5-Cyclopenteno-3-methyl-thiophen  (XLII)	93-94° b. 18 mm	71 %	rosa bis bräunlich
2) XXXIX	4,5-Cyclopenteno-3-äthyl-thiophen  (XLIII)	74-75° b. 1,2 mm	74 %	schwach rosa
3) XL	4,5-Cyclohexeno-3-methyl-thiophen  (XLIV)	80° b. 1 mm	74 %	rot-violett
4) XLI	2,3,4-Trimethyl-thiophen  (XLV)	66-67° b. 22 mm (Lit 31: 47-49° b. 5 mm)	73 % (Lit 31: 81 %)	rotbraun

EXPERIMENTELLER TEIL +)

I. Hinweise zur Darstellung von Ausgangsstoffen.

α -Tetralon:³²⁾

Das α -Tetralon lässt sich durch Friedel Craft's Reaktion aus thiophenfreiem Benzol und γ -Butyrolacton mit Aluminiumchlorid in 90 - 95 %iger Ausbeute darstellen.

β -Tetralon:³³⁾

Durch Umsetzung von Phenyllessigsäurechlorid und Äthylen mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff erhielten wir das β -Tetralon mit einer durchschnittlichen Ausbeute von 75 - 80 %.

4-Keto-4,5,6,7-tetrahydrothionaphthen:³⁴⁾

4-Keto-4,5,6,7-tetrahydrothionaphthen wurde mit Hilfe eines Mehrstufenverfahrens gewonnen. Ausgehend vom Thiophen und Bernsteinsäureanhydrid erhält man mit Aluminiumchlorid in Nitrobenzol die β -(α -Thienoyl)-propionsäure mit 54 %iger Ausbeute. Diese wird mit Hydrazinhydrat und Kaliumhydroxid in Diäthylenglykoll nach Huang-minlon zur γ -(α -Thienyl)-buttersäure reduziert (Ausbeute: 90 %). Letztere überführt man mit Thionylchlorid in das Säurechlorid, welches mit Zinntetrachlorid in Schwefelkohlenstoff unter Salzsäureabspaltung zum 4-Keto-4,5,6,7-tetrahydrothionaphthen mit 90 %iger Ausbeute ringschließt.

α -Indanon:³⁵⁾

Die Darstellung des α -Indanons gelingt mit Hilfe einer Friedel-Craft'schen Reaktion aus thiophenfreiem Benzol und β -Propiolacton mit Aluminiumchlorid. Die durchschnittliche Ausbeute liegt bei 70 %. (Lit ³⁵⁾: 77 %)

+) Alle Schmelzpunkte wurden auf dem Kofler-Heiztisch bestimmt und unkorrigiert angegeben.

Die C,H-Bestimmungen machte Herr Zankl im hiesigen Laboratorium, die Schwefelbestimmungen die Firma Dr. Ing. A. Schöller, Kronach.

II) Darstellung der im theoretischen Teil besprochenen Verbindungen.

1-Chlor-2-formyl-3,4-dihydro-naphthalin (I) (Lit.⁴⁾)

Zu einer Mischung aus 48 g (0,65 Mol) Dimethylformamid und 125 ml Trichloräthylen läßt man bei 5 - 10° unter gutem Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 85 g (0,56 Mol) Phosphoroxychlorid zutropfen. Dazu bringt man allmählich unter Rühren ein Gemisch aus 80 g (0,55 Mol) α -Tetralon und 125 ml Trichloräthylen. Anschließend erwärmt man die Reaktionsmischung 2 - 3 Stunden auf 50 - 60°. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemperatur läßt man unter gutem Durchmischen, anfangs vorsichtig, eine Lösung von 200 g (2,3 Mol) Natriumacetat in 600 ml Wasser zutropfen. Man extrahiert mit Äther, trocknet über Natriumsulfat, saugt die Lösungsmittel ab und destilliert den Rückstand unter Stickstoff im Vakuum. Dabei erhält man von 65 - 145° bei 5 Torr 26 g als Vorlauf und bei 145 - 153° und 5 Torr (Hauptmenge bei 150°) 61 g (entspricht 77 % der Theorie) als schwach gelbes Öl. Man redestilliert und erhält ein Öl, das nach einigem Stehenlassen im Kühlschrank kristallisiert. Nach Abdrücken auf Ton (Smp: 35 - 37°) und Umkristallisieren aus Äther fällt die Verbindung in Form schwach gelber Kristalle, die bei 37° schmelzen.

1-Formyl-2-chlor-3,4-dihydro-naphthalin (II)

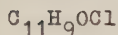
Analog vorstehender Vorschrift mischt man 11,7 g (0,16 Mol) Dimethylformamid mit 60 ml Trichloräthylen und läßt bei 0 - 10° 20 g (0,13 Mol) Phosphoroxychlorid zutropfen. Der sich aus Dimethylformamid und Phosphoroxychlorid bildende Komplex fällt als farbloser kristalliner Niederschlag ⁶⁾ aus. Nun fügt man eine Lösung von 20 g (0,13 Mol) β -Tetralon in 20 ml Trichloräthylen zu und läßt eine Stunde bei 70-75° reagieren. Dabei entwickelt sich Salzsäure. Nach dem Abkühlen gießt man die Reaktionslösung auf eine eisgekühlte Lösung von 49 g (0,6 Mol) Natriumacetat in 400 ml Wasser und arbeitet wie oben auf.

Beim Destillieren im Hochvakuum erhält man II als schwach gelbes Öl mit einem Siedepunkt von 108 - 112° und 0,1 - 0,2 mm. Im Kühlschrank erstarrt das Öl über Nacht zu gelblich-braunen Kristallen. Zur Reinigung nimmt man in Äther auf.

Beim Unterkühlen der ätherischen Lösung auf -10° bis -20° kristallisiert II in Form farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt 31° . Diese sind nicht unbegrenzt haltbar, sondern zersetzen sich bereits nach 2 bis 3 Tagen unter Dunkelfärbung. Mit schwefelsaurer, methanolischer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung erhält man das entsprechende Hydrazon.

Als Destillationsrückstand verbleiben 2 - 3 g einer dunkelbraunen, teerigen Masse, die nicht näher untersucht wurde.

Ausbeute: 18 g ($\approx 72\%$ d. Th.)



(192,65)

3,988 mg Substanz 10,037 mg CO_2 1,757 mg H_2O

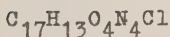
Ber.: 68,58 C 4,71 H

Gef.: 68,68 C 4,93 H

2,4-Dinitrophenylhydrazon von II

0,5 g (0,0026 Mol) II werden in 10 ml Methanol gelöst und mit einem Überschuß einer methanolischen, schwefelsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Es tritt sofort eine Trübung ein, die jedoch erst beim Reiben mit dem Glasstab zum Ausflocken gebracht wird. Man erhält das 2,4-Dinitrophenylhydrazon durch Umkristallisieren aus Essigester in Form roter Nadelchen mit einem Schmelzpunkt von $192 - 193^{\circ}$. In Methanol ist es schwerlöslich.

Ausbeute: 725 mg ($\approx 75\%$ d. Th.)



(372,78)

4,552 mg Substanz 9,132 mg CO_2 1,419 mg H_2O

3,750 mg Substanz 0,490 ml N_2 bei 27° und 750 mm

Ber.: 54,77 C 3,52 H 15,03 N

Gef.: 54,75 C 3,48 H 14,67 N

4-Chlor-5-formyl-6,7-dihydro-thionaphthen (III)

In einem 100 ml Dreihalskolben tropft man zu 45 ml Dimethylformamid 15,2 g (0,1 Mol) Phosphoroxychlorid bei einer Temperatur von 0 - 10° zu. Anschließend gibt man 15 g (0,1 Mol) 4-Keto-4,5,6,7-tetrahydrothionaphthen spatelweise dazu. Die Reaktionslösung färbt sich augenblicklich dunkelrot. Um die Reaktion zu vervollständigen, erhitzt man 10 Minuten auf 80° und läßt anschließend auf Raumtemperatur abkühlen.

Zur Aufbereitung gießt man die Reaktionslösung in eine mit Eis gekühlte Lösung von 33 g (0,4 Mol) Natriumacetat in 50 ml Wasser. Dabei fällt III als gelber, kristalliner Niederschlag aus und wird abgesaugt, gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Umkristallisation gelingt aus Ligroin oder Benzol. Man erhält farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 58 - 60°. Man kann auch III nach dem Zersetzen in Methylenchlorid aufnehmen und wie üblich aufarbeiten. III läßt sich als gelbes Öl bei 105 - 110° und 0,1 - 0,2 mm destillieren. Es erstarrt nach Anreiben mit einem Glasstab. 4-Chlor-5-formyl-6,7-dihydro-thionaphthen ist nicht unbegrenzt haltbar; es verfärbt sich auch bei kühler Lagerung nach einigen Tagen unter Salzsäure-Abspaltung bald gelb bis dunkelbraun. Es ist leicht löslich in Diisopropyläther, Äther, Aceton und Benzol. Mit schwefelsaurer 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung erfolgt in methanolischer Lösung sofort Ausfällung des entsprechenden Hydrazons.

Ausbeute: 15 g ($\cong$ 77 % d. Th.)

C_9H_7OClS

(198,68)

4,481 mg Substanz 8,924 mg CO_2 1,507 mg H_2O

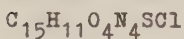
Ber.: 54,41 C 3,55 H

Gef.: 54,35 C 3,76 H

2,4-Dinitrophenylhydrazon von III.

0,626 g (0,0013 Mol) III werden in 10 ml Methanol gelöst und mit einem Überschuß einer schwefelsauren, methanolischen 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Es fällt sofort ein leuchtend roter Niederschlag aus, der sich beim Stehen dunkelbraun färbt. Man läßt über Nacht stehen, saugt dann den Niederschlag ab, wäscht mit Wasser neutral und trocknet im Exsiccator. Die Rohausbeute des getrockneten 2,4-Dinitrophenylhydrazons beträgt 0,36 g, das sind 73 % der Theorie.

Durch Umkristallisation aus Essigester erhält man dunkelbraune, verfilzte Nadeln, die bei 236 - 238° schmelzen.



(378,81)

5,562 mg Substanz	9,674 mg CO ₂	1,390 mg H ₂ O
3,262 mg Substanz	0,441 ml N ₂ bei 25° und 734 mm	

Ber.: 47,56 C 2,93 H 14,79 N

Gef.: 47,47 C 2,79 H 14,96 N

2-(N-Dimethylaminomethylen)-1-hydrindon (IV)

Zu einer Mischung von 2,9 g (0,04 Mol) Dimethylformamid und 10 ml Trichloräthylen tropft man unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 6,1 g (0,04 Mol) Phosphoroxychlorid bei einer Temperatur von 0 - 15° zu. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der aus einem Komplex zwischen Phosphoroxychlorid und Dimethylformamid besteht ⁶⁾. Beim anschließenden Zutropfen einer Lösung von 5 g (0,04 Mol) α -Indanon in 10 ml Trichloräthylen löst sich der Komplex langsam auf. Die Farbe der Reaktionslösung wechselt von gelb nach dunkelrot; es bildet sich ein gelber Niederschlag. Um die Reaktion zu vervollständigen, rührt man noch 2 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend gießt man die Reaktionslösung in eine mit Eis gekühlte Lösung von 16 g (0,2 Mol) Natriumacetat in 50 ml Wasser; dabei scheidet sich das Dimethylamid des 2-Hydroxymethylen-1-hydrindons IV als gelber Kristallbrei ab, wird abgesaugt, gewaschen und getrocknet. IV ist sehr leicht löslich in Methanol und Aceton. Durch Umkristallisation aus Essigester erhält man gelbe Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 158 - 160°. Aus wenig Aceton umkristalli-

siert, bekommt man gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 159 - 161°. Mit methanolischer Eisen(III)chlorid-Lösung färbt sich IV deutlich grün. Im Filtrat, nach dem Absaugen von IV, läßt sich unumgesetztes α -Indanon nachweisen.

Ausbeute: 2,6 - 3 g ($\hat{=}$ 35 - 40 % d.Th.)

$C_{12}H_{13}NO$

(187,2)

4,227 mg Substanz	11,917 mg CO ₂	2,581 mg H ₂ O
3,628 mg Substanz	0,621 ml N ₂ bei 29°	und 723 mm

Ber.: 76,99 C 6,98 H 7,48 N

Gef.: 76,94 C 6,83 H 7,73 N

2-(Oxo-hydrindylmethylen)-1-hydrindon (V)⁵⁾

2,5 g (0,0134 Mol) IV werden in 20 ml verdünnter Salzsäure 2 Stunden auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Dabei scheidet sich V als roter Niederschlag ab. Nach dem Abkühlen saugt man ab und kristallisiert aus Xylol um. Man erhält rote Nadeln, die bei 215° erweichen und bei 225 - 230° schmelzen. (Lit:⁵⁾ Erweichungspunkt 217°; Schmelzpunkt 232° unter Gasentwicklung) V ist schwerlöslich in Alkohol und Eisessig; mit einem Überschuß an wässriger Kalilauge bildet sich in der Wärme ein dunkles, schwerlösliches Kaliumsalz.

Ausbeute: 1,3 g ($\hat{=}$ 79 % d.Th.)

$C_{19}H_{14}O_2$

(274,32)

4,952 mg Substanz	15,084 mg CO ₂	2,346 mg H ₂ O
-------------------	---------------------------	---------------------------

Ber.: 83,19 C 5,14 H

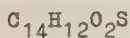
Gef.: 83,13 C 5,30 H

4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäure-methylester (VI)

In einem 1 l - Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter werden 31,8 g (0,28 Mol) Thioglykolsäuremethylester mit 250 ml Methanol versetzt. Dazu tropft man unter Kühlung (Temperatur im Kolben 10 - 15°) und gutem Rühren 320 ml (0,32 Mol) 1 n Natriummethylatlösung. Der Geruch des Esters verschwindet und die Lösung reagiert schwach alkalisch. Nun werden unter den gleichen Bedingungen 38,4 g (0,2 Mol) I in 50 ml Methanol dazugetropt. Es macht sich eine geringe exotherme Reaktion bemerkbar. Nachdem ungefähr die Hälfte zugetropt ist, trübt sich die Lösung und es scheidet sich Kochsalz aus. Am Ende der Reaktion ist die vorher fast farblose Lösung hellgelb gefärbt. Anschließend wird 2 Stunden bei 40° nachgerührt. Über Nacht hat sich die Lösung hellbraun gefärbt und wird nun aufgearbeitet.

Das überschüssige Methylat wird mit Eisessig neutralisiert und anschließend 400 ml Methanol abdestilliert. Nun versetzt man die restlich verbleibende Lösung mit verdünnter Salzsäure. Dabei scheiden sich gelbe Kristalle ab, die man aus Diisopropyläther umkristallisiert. Man erhält schwach gelbe Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 80 - 81°.

Ausbeute: 38,7 g (≅ 79 % d.Th.)



(244,32)

4,736 mg Substanz 12,007 mg CO₂ 2,102 mg H₂O

4,414 mg Substanz 1,693 mg SO₄

Ber.: 68,82 C 4,95 H 13,12 S

Gef.: 69,19 C 4,96 H 12,81 S

4,5-Dihydro-naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäuremethylester (VII)

Wie vorher tropft man zu einer Lösung von 15 g (0,141 Mol) Thioglykolsäuremethylester in 150 ml absolutem Methanol 150 ml (0,15 Mol) 1n Natriummethylatlösung zu. Dann gibt man tropfenweise eine Lösung von 18 g (0,093 Mol) II in 60 ml absolutem Methanol zu und rückfließt nun zur Vervoll-

stündigung der Reaktion 1 Stunde auf dem Wasserbad. Dabei scheidet sich Kochsalz ab. Nach der nun üblichen Aufarbeitung fällt VII als gelber kristalliner Niederschlag an, den man absaugt und aus Methanol umkristallisiert. Man erhält farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 96 - 97°.

Ausbeute: 12 g ($\hat{=}$ 53 % d.Th.)



(244,32)

4,566 mg Substanz 11,562 mg CO₂ 2,098 mg H₂O

9,780 mg Substanz 9,290 mg BaSO₄

Ber.: 68,82 C 4,95 H 13,12 S

Gef.: 69,11 C 5,14 H 13,05 S

4,5-Dihydro-benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäure-methylester (VIII)

Analog vorstehender Beschreibung versetzt man 10,7 g (0,1 Mol Thioglykolsäuremethylester mit 80 ml absolutem Methanol und tropft dann 100 ml (0,1 Mol) in Natriummethylatlösung zu. Dazu tropft man eine Lösung von 11,8 g (0,064 Mol) III in 80 ml absolutem Methanol zu und rührt anschließend noch 2 Stunden bei 40 - 60° zur Vervollständigung der Reaktion. Nach der nun üblichen Aufarbeitung fällt VIII zunächst als dunkelrotes Öl an, das in Trichloräthylen aufgenommen wird. Man wäscht mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das zurückbleibende dunkle Öl reibt man mit wenig Methanol an, worauf es nach kurzer Zeit kristallisiert. Die Reinigung gelingt durch Umkristallisation aus Methanol unter Zuhilfenahme von Aktivkohle. Man erhält farblose Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 69 - 70°. Sie sind leicht löslich in Äther, Diisopropyläther und Aceton.

Ausbeute: 11,8 g ($\hat{=}$ 74 % d.Th.)



(250,34)

4,105 mg Substanz 8,604 mg CO₂ 1,549 mg H₂O

Ber.: 57,57 C 4,01 H

Gef.: 57,20 C 4,22 H

4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäure (IX)

6 g (0,024 Mol) des Esters VI werden mit 25 ml wässriger 2n Natronlauge versetzt und 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Man erhält eine klare gelbe Lösung, die man nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure ansäuert. Die 4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäure (IX) fällt in flockiger Form aus. Zur Reinigung löst man sie in der Hitze in Eisessig und fügt solange Wasser hinzu, daß die Lösung gerade noch klar bleibt. Nun läßt man langsam auskristallisieren. Man erhält farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 211°.

Ausbeute: 4,5 g ($\cong$ 80 % d. Th.)



(230,29)

3,935 mg Substanz 9,736 mg CO₂ 1,595 mg H₂O

3,891 mg Substanz 1,649 mg SO₄

Ber.: 67,80 C 4,37 H 13,92 S

Gef.: 67,53 C 4,53 H 14,15 S

4,5-Dihydro-naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäure (X)

10 g (0,041 Mol) des Esters VII werden mit 50 ml wässriger 2n Natronlauge versetzt und 1 Stunde im Ölbad unter Rückfluß erhitzt. Man erhält eine gelbe bis rote Lösung, die man nach dem Abkühlen mit verdünnter Salzsäure ansäuert. Die Säure X flockt aus und wird nach dem Absaugen aus Eisessig umkristallisiert. Man erhält farblose Blättchen, die sich beim Erhitzen auf dem Kofler-Heiztisch noch vor Erreichen des Schmelzpunktes von 205° deutlich in Nadeln umwandeln. Die Säure ist leicht löslich in Methanol, Äthanol und schwerlöslich in Wasser.

Ausbeute: 7,65 g ($\cong$ 81 % d. Th.)



(230,29)

4,580 mg Substanz 11,342 mg CO₂ 1,849 mg H₂O

9,481 mg Substanz 9,300 mg BaSO₄

Ber.: 67,80 C 4,37 H 13,92 S

Gef.: 67,58 C 4,51 H 13,47 S

4,5-Dihydro-benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäure (XI)

5 g (0,02 Mol) des Esters VIII werden mit 20 ml wässriger 2n Natronlauge versetzt und 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Je nach Reinheitsgrad des eingesetzten Esters erhält man eine gelbe bis dunkelrote Lösung, die man wie üblich mit verdünnter Salzsäure ansäuert. Die Säure XI fällt in bräunlich flockiger Form aus.

Eine Reinigung erzielt man zunächst durch Vakuumsublimation bei 0,2 - 0,3 mm und einer Ölbadtemperatur von 180 - 200°. Dabei erhält man leicht gelbliche Kristalle, die sich nun aus Benzol umkristallisieren lassen. Man bekommt farblose, mikrokristalline Blättchen vom Schmelzpunkt 205 - 206°. Die Säure ist leicht löslich in Eisessig, "ethanol und Äther.

Ausbeute: 3,8 g ($\hat{=}$ 80 % d. Th.)



(236,32)

4,172 mg Substanz	8,540 mg CO ₂	1,310 mg H ₂ O
2,726 mg Substanz	2,202 mg SO ₄	

Ber.: 55,91 C 3,41 H 27,14 S

Gef.: 55,86 C 3,51 H 26,96 S

4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen (XII)

4,5 g (0,02 Mol) der Säure IX werden mit der gleichen Gewichtsmenge Kupferpulver gut verrieben und in einen kleinen Destillationskolben mit aufgesetztem Kühler gefüllt. Nun erwärmt man zunächst vorsichtig mit freier, fächernder Flamme, um ein Wegsublimieren von nicht umgesetzter freier Säure zu verhindern. Erst nach ca. 15 Minuten erhitzt man etwas stärker, und zwar solange, bis sich keine CO₂-Nebel mehr bilden. Anschließend destilliert man das gebildete 4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen (XII) als gelbliches Öl über. Durch nochmalige Destillation erhält man bei 110 - 112° und 0,4 mm die Verbindung in guter Reinheit. Sie zeigt mit salpetersaurer Cer-IV-ammoniumnitratlösung eine blau-violette Farbreaktion.

Ausbeute: 3,2 g ($\hat{=}$ 88 % d. Th.)

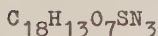


(186,28)

3,985 mg Substanz	11,315 mg CO ₂	1,962 mg H ₂ O
3,214 mg Substanz	1,659 mg SO ₄	
Ber.: 77,37 C	5,41 H	17,21 S
Gef.: 77,49 C	5,50 H	17,23 S

Pikrat des 4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophens

0,9 g (0,005 Mol) 4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen (XII) werden mit 1,15 g (0,005 Mol) Pikrinsäure in 4 ml Äthanol kurz aufgeköcht. Beim Abkühlen bildet sich ein orangeroter Niederschlag. Dieser wird aus 4 ml gesättigter, äthanolischer Pikrinsäurelösung umkristallisiert. Man erhält orangerote Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 66 - 67°.



(415,39)

2,580 mg Substanz	4,898 mg CO ₂	0,729 mg H ₂ O
3,203 mg Substanz	0,301 ml N ₂ bei 30° und 716 mm	
Ber.: 52,04 C	3,15 H	10,11 N
Gef.: 51,81 C	3,16 H	9,97 N

4,5-Dihydro-naphtho-(2,1-b)-thiophen (XIII)

4,6 g (0,02 Mol) der Säure X werden mit der gleichen Kupfermenge verrieben und in einem 50 ml Destillationskolben solange mit frei fächelnder Flamme erhitzt, bis sich keine CO₂-Nebel mehr bilden. Anschließend destilliert man das gebildete 4,5-Dihydro-naphtho-(2,1-b)-thiophen (XIII) im Hochvakuum als schwach gelbes Öl über. Nach wiederholter Destillation erhält man XIII bei 118 - 120° und 0,1 mm als nahezu farbloses Öl. Es ist nicht mischbar mit Alkohol. Beim Stehen an der Luft tritt nach 1 bis 2 Tagen deutliche Dunkelfärbung auf.

Ausbeute: 2,8 g (≈ 75 % d. Th.)

$C_{12}H_{10}S$
(186,28)

4,540 mg Substanz	12,873 mg CO_2	2,237 mg H_2O
10,068 mg Substanz	12,210 mg $BaSO_4$	

Ber.: 77,37 C 5,41 H 17,21 S

Gef.: 77,38 C 5,51 H 16,64 S

4,5-Dihydro-benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen (XIV)

4,7 g (0,02 Mol) der Säure XI werden wie vorher mit der gleichen Menge Kupferpulver decarboxyliert. Bei der Destillation im Hochvakuum erhält man das 4,5-Dihydro-benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen (XIV) als hellgelbe Flüssigkeit. Sie zeigt bei wiederholter Destillation einen Siedepunkt von $112 - 115^\circ$ bei 0,05 mm. Mit salpetersaurer Cer-IV-ammoniumnitratlösung zeigt es eine dunkelgrüne Farbreaktion. Die Indopheninreaktion mit schwefelsaurer Isatinlösung in thiophenfreiem Benzol ist olivgrün.

Ausbeute: 3,15 g ($\hat{=}$ 82 % d. Th.)

$C_{10}H_8S_2$
(192,31)

4,456 mg Substanz	10,212 mg CO_2	1,836 mg H_2O
-------------------	------------------	-----------------

Ber.: 62,46 C 4,19 H

Gef.: 62,54 C 4,61 H

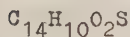
Naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XV)

In Anlehnung an eine Vorschrift von Pl. A. Plattner ⁹⁾ mischt man 2,44 g (0,01 Mol) 4,5-Dihydro-naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäuremethylester (VI) gut mit 0,32 g (0,01 Mol) Schwefel und füllt das Gemisch in ein großes, weites Reagenzglas. Das Reagenzglas wird nun in einem Ölbad langsam erhitzt. Die H_2S -Entwicklung beginnt bei einer Temperatur von $200 - 220^\circ$. Man steigert die Temperatur noch auf $240 - 250^\circ$ und hält das Gemisch ungefähr 1 Stunde auf dieser Temperatur. Danach ist nur noch geringe oder keine H_2S -Entwicklung zu bemerken.

Nach dem Abkühlen kristallisiert man den erstarrten

Schmelzkuchen aus einem Methanol-Wassergemisch (2:1) mehrmals unter Zuhilfenahme von Aktivkohle um. Man erhält schwach rosa gefärbte Nadeln, die einen Schmelzpunkt von $88 - 89^{\circ}$ besitzen. Die schwach rötliche Färbung der Verbindung ist sicher auf geringe Mengen Schwefel zurückzuführen, die sich durch Umkristallisieren nur schwer entfernen lassen. Eine Reinigung der Verbindung kann durch Wasserdampfdestillation erzielt werden. Man erhält danach farblose Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt. Sie sind in Diisopropyläther leicht löslich.

Ausbeute: 1,9 g ($\hat{=}$ 78,5 % d. Th.)



(242,3)

4,571 mg Substanz 11,583 mg CO_2 1,797 mg H_2O

2,244 mg Substanz 0,879 mg SO_4

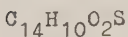
Ber.: 69,39 C 4,16 H 13,23 S

Gef.: 69,14 C 4,39 H 13,08 S

Naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XVI)

Man mischt 5,38 g (0,022 Mol) des Esters VII mit 0,704 mg (0,022 Mol) Schwefel gut und dehydriert dann in einem weiten Reagenzglas unter Erhitzen im Ölbad auf $200 - 250^{\circ}$. Nach ca. 2 bis 2 1/2 Stunden ist die Reaktion beendet. Man läßt die tief dunkle Schmelze erstarren und löst den Schmelzkuchen in 10 - 15 ml Methanol. Durch Abkühlen der Lösung auf -10 bis -20° gelingt die Ausfällung des Esters XVI in Form eines farblosen, amorphen Niederschlages. Die Verunreinigungen bleiben größtenteils in Lösung. Durch nochmalige Umkristallisation des Esters aus einem Methanol-Wasser Gemisch erhält man farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von $74 - 76^{\circ}$.

Ausbeute: 4,45 g ($\hat{=}$ 84 % d. Th.)



(242,3)

4,535 mg Substanz 11,547 mg CO_2 1,828 mg H_2O

Ber.: 69,39 C 4,16 H

Gef.: 69,49 C 4,51 H

Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäuremethylester (XVI)

Wie vorher mischt man 1,2 g (0,005 Mol) des Esters VIII mit 0,154 g (0,005 Mol) Schwefel gut durch und dehydriert unter Erhitzen auf eine Temperatur von 200 - 250°. Nach Beendigung der Reaktion läßt man die Schmelze erstarren und löst sie dann mit wenig warmem Methanol. Beim Abkühlen erhält man den Ester XVII als gelbes, kristallines Produkt, welches leicht löslich ist in Äther, Alkohol, Benzol und Ligroin.

Die Reinigung des Esters durch Umkristallisation aus Methanol-Wasser Gemischen bereitet Schwierigkeiten, da immer schmutzig-gelbe Kristalle ausfallen. Man sublimiert daher zunächst im Hochvakuum bei 0,1 mm und 160 - 200°. Hierbei erhält man gelb-gut kristalline Nadeln, die jedoch noch unscharf schmelzen. Der auf diese Weise vorgereinigte Ester muß nun noch mehrmals aus einem Methanol-Wasser Gemisch umkristallisiert werden. Man bekommt schließlich farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 102 - 103°.

Ausbeute: 0,845 g ($\hat{=}$ 71 % d. Th.)



(248,33)

4,647 mg Substanz 9,872 mg CO₂ 1,449 mg H₂O

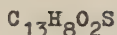
Ber.: 58,04 C 3,25 H

Gef.: 57,98 C 3,49 H

Naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäure (XVIII)

2,42 g (0,01 Mol) des Esters XV werden mit 10 ml wässriger 2n Natronlauge und 5 ml Methanol ca. 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Es hat sich dann eine klare hellgelbe Lösung gebildet, aus der beim Abkühlen das Natriumsalz der Säure ausfällt. Die Naphtho-(1,2-b)-thiophen-2-carbonsäure (XVIII) wird daher schon in der Hitze mit verdünnter Salzsäure ausgefällt und in hellgelben voluminösen Flocken erhalten. Durch Umkristallisation aus verdünntem Methanol oder verdünntem Eisessig erhält man farblose Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 253 - 254° (Lit. ¹⁰) Smp: 257 - 258° aufweisen. Sie sind in der Hitze in Alkohol leicht löslich, in Benzol sowie Diisopropyläther in der Kälte schwer löslich.

Ausbeute: 2 g ($\hat{=}$ 88 % d. Th.)



(228,27)

4,554 mg Substanz 11,469 mg CO₂ 1,517 mg H₂O

2,182 mg Substanz 0,924 mg SO₄

Ber.: 68,41 C 3,53 H 14,04 S

Gef.: 68,73 C 3,72 H 14,14 S

Naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäure (XIX)

3,6 g (0,015 Mol) des Esters XVI werden mit 20 ml wässeriger 2n Natronlauge ca. 1 Stunde unter Rückfluß auf dem Ölbad erhitzt. Dabei scheidet sich das feste Natriumsalz der Säure XIX ab. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure geht es in Lösung, gleichzeitig flockt die Naphtho-(2,1-b)-thiophen-2-carbonsäure (XIX) als schmutziger Niederschlag aus. Durch Umkristallisation aus Eisessig erhält man farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 273 - 278°. Die Säure schmilzt unter Sublimieren und Gasen. Der Schmelzpunkt im Einschlußröhrchen liegt bei 295 - 305°. (Lit ¹⁰): Schmelzpunkt: 277 - 278°, aus Xylol)

Ausbeute: 2,9 g (≅ 85 % d. Th.)



(228,27)

4,457 mg Substanz 11,196 mg CO₂ 1,478 mg H₂O

8,095 mg Substanz 8,070 mg BaSO₄

Ber.: 68,41 C 3,53 H 14,04 S

Gef.: 68,55 C 3,71 H 13,68 S

Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäure (XX)

0,5 g (0,002 Mol) des Esters XVII werden mit 2 ml wässriger 2n Natronlauge 1 Stunde unter Rückfluß auf dem Ölbad erhitzt. Das sich bildende Natriumsalz obiger Säure ist in der Hitze schwerlöslich und fällt gallertig aus. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure in der Hitze fällt die Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen-2-carbonsäure (XX) in Form brauner, voluminöser Flocken aus. Durch Umkristallisation aus wässrigem Methanol erhält man leicht gelbliche Nadeln, die bei 248 - 249° unter Braunfärbung und Zersetzung schmelzen. Die Säure läßt sich durch Sublimation farblos erhalten; sie zeigt danach einen

Schmelzpunkt von 251°.

Ausbeute: 0,39 g (≅ 83,5 % d. Th.)



(234,3)

1,995 mg Substanz 4,136 mg CO₂ 0,524 mg H₂O

Ber.: 56,39 C 2,58 H

Gef.: 56,58 C 2,93 H

Naphtho-(1,2-b)-thiophen (XXI)

4 g (0,017 Mol) der Säure XVIII werden mit der gleichen Gewichtsmenge Kupferpulver gut verrieben und in einen kleinen Destillationskolben mit aufgesetztem Rückflußkühler gefüllt. Man erhitzt nun vorsichtig mit fächernder Flamme und leitet die Decarboxylierung ein. Sobald die CO₂-Entwicklung (erkennlich an den auftretenden Nebeln) beendet ist, destilliert man das Naphtho-(1,2-b)-thiophen (XXI) im Hochvakuum als farbloses Öl über. Erneute Destillation ergibt einen Siedepunkt von 145 - 146° bei 0,6 mm (Lit. ¹²) Sdp: 120° bei 0,2 mm). Das Naphtho-(1,2-b)-thiophen erstarrt auch bei längerem Stehen nicht. Zur weiteren Identifizierung wurde ein Pikrat durch Umsetzung von Naphtho-(1,2-b)-thiophen (XXI) mit gesättigter, alkoholischer Pikrinsäurelösung dargestellt. Nach dem Umkristallisieren des Pikrats erhält man gelbe Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 141 - 142° (Lit. ¹²) Smp: 143 - 144° besitzen. Naphtho-(1,2-b)-thiophen (XXI) zeigt mit Cer-IV-ammoniumnitrat in salpetersaurer Lösung eine olivgrüne Farbreaktion.

Ausbeute: 2,1 g (≅ 67 % d. Th.)



(184,26)

4,945 mg Substanz 14,189 mg CO₂ 2,0 mg H₂O

2,365 mg Substanz 1,250 mg SO₄

Ber.: 78,22 C 4,37 H 17,40 S

Gef.: 78,17 C 4,51 H 17,64 S

Naphtho-(2,1-b)-thiophen (XXII)

1,95 g (0,0085 Mol) der Säure XIX werden mit der gleichen Gewichtsmenge Kupferpulver gut verrieben und in einem 50 ml Spitzkolben vorsichtig mit frei fächernder Flamme decarboxyliert, bis die CO_2 -Entwicklung beendet ist. Das Naphtho-(2,1-b)-thiophen (XXII) läßt sich im Vakuum sublimieren. Nach der Umkristallisation aus Ligroin erhält man farblose Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 111° (Lit. ¹⁰) Smp: $113-114^\circ$; Lit. ¹²) Smp: $112-113^\circ$; Lit. ¹³) Smp: $108-109^\circ$; Lit. ¹⁴) Smp: $114-115^\circ$). Naphtho-(2,1-b)-thiophen (XXII) zeigt mit salpetersaurer Cer-IV-ammoniumnitratlösung eine bernsteinfarbene Farbreaktion (in Benzol). Mit Isatin in konzentrierter Schwefelsäure erfolgt tief blaugrüne Indopheninreaktion.

Ausbeute: 1,25 g ($\hat{=}$ 80 % d. Th.)



(184,26)

4,000 mg Substanz	11,479 mg CO_2	1,640 mg H_2O
9,515 mg Substanz	12,140 mg BaSO_4	

Ber.: 78,22 C 4,37 H 17,40 S

Gef.: 78,32 C 4,58 H 17,52 S

Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen (XXIII)

5 g (0,021 Mol) der Säure XX werden mit der gleichen Gewichtsmenge Kupferpulver gemischt und in einem 50 ml Spitzkolben mit frei fächernder Flamme decarboxyliert. Nach Beendigung der CO_2 -Entwicklung destilliert man XXIII im Hochvakuum über. Nach erneuter Destillation erhält man ein farbloses Öl, das bei $112-115^\circ$ bei 0,01 - 0,05 mm siedet. Benzo-(1,2-b;3,4-b')-dithiophen (XXIII) erstarrt nach kurzer Zeit zu farblosen Blättchen mit einem Schmelzpunkt von $40-41^\circ$ (Lit. ¹⁷) Smp: 43°) Mit salpetersaurer Cer-IV-ammoniumnitratlösung zeigt es keine eindeutige Farbreaktion.

Ausbeute: 2,48 g ($\hat{=}$ 62 % d. Th.)

$C_{10}H_6S_2$
(190,29)

4,090 mg Substanz	9,492 mg CO_2	1,291 mg H_2O
9,433 mg Substanz	22,790 mg $BaSO_4$	

Ber.: 63,12 C 3,18 H 33,70 S

Gef.: 63,34 C 3,53 H 33,17 S

1-Methyl-1-chlor-vinyl-phenylketon (XXIV)

Unter Rühren und Ausschluß von Feuchtigkeit läß man zu einer Lösung von 40 g (0,25 Mol) Benzoylacetone in 100 ml Dimethylformamid 76 g (0,5 Mol) Phosphoroxychlorid bei $0 - 10^\circ$ zutropfen. Dabei ist eine dunkelbraune Färbung der Reaktionslösung zu beobachten. Nun zersetzt man sofort mit 500 ml einer 4n Natriumacetatlösung unter guter Kühlung. Dabei tritt eine Aufhellung der dunkelbraunen Farbe über rot nach hellgelb ein; außerdem macht sich eine starke Wärmetönung bemerkbar. Es ist nun unbedingt erforderlich, die Temperatur im Reaktionskolben unterhalb von 0° zu halten, da sonst fast vollständige Verharzung eintritt, die sich an der bleibenden dunklen Farbe erkennen läßt. Man extrahiert nun 2 - 3 mal mit je 100 ml Methylenchlorid, wäscht nach dem Abtrennen mehrmals mit wenig Wasser, solange bis neutrale Reaktion feststellbar ist; anschließend trocknet man mit Natriumsulfat.

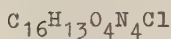
Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert man bei 0,15 mm und $68 - 69^\circ$ 1-Methyl-1-chlor-vinyl-phenylketon (XXIV) als schwach gelbliche Flüssigkeit über, die an der Luft geringe Mengen Salzsäure abspaltet. Bei längerem Stehen tritt Zersetzung unter Dunkelfärbung ein. Das Chlor läßt sich durch Beilstein-Probe und Elementaranalyse nachweisen. Als Destillationsrückstand verbleibt in geringer Menge ein dunkelbraunes Harz.

Ausbeute: 35 g ($\approx 79\%$ d. Th.)

2,4-Dinitrophenylhydrazon von XXIV

Die Charakterisierung von 1-Methyl-1-chlor-vinyl-phenylketon (XXIV) gelingt mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin. Man löst 0,5 g XXIV in 20 ml Methanol, dann versetzt man 0,4 g 2,4-Dinitrophenylhydrazin mit 2 ml konz. Schwefelsäure und gibt

tropfenweise 3 ml Wasser dazu und schüttelt um. Zu der warmen Lösung gibt man noch 10 ml Methanol. Anschließend vereinigt man beide Lösungen und läßt bei Raumtemperatur über Nacht stehen. Es scheiden sich orangerote Nadeln ab, die sich aus Methanol umkristallisieren lassen. Sie zeigen einen Schmelzpunkt von $182 - 183^{\circ}$.



(360,77)

4,914 mg Substanz	9,641 mg CO_2	1,554 mg H_2O
2,952 mg Substanz	0,427 ml N_2 bei 31° und 427 mm	

Ber.: 53,26 C 3,63 H 15,53 N

Gef.: 53,54 C 3,53 H 15,54 N

1-Chlor-1-cyclohexen-3-on (XXV)

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit läßt man zu einer Lösung von 49 g (0,66 Mol) Dimethylformamid in 100 ml Methylenchlorid 102 g (0,67 Mol) Phosphoroxychlorid unter Rühren bei einer Temperatur von $5 - 10^{\circ}$ zutropfen. Danach kühlt man das Gemisch bis zu einer Temperatur von $- 10^{\circ}$ ab und gibt in kleinen Anteilen 40 g (0,33 Mol) Dihydroresorcin zu. Das Reaktionsprodukt färbt sich rot. Man rührt ungefähr 1/2 Stunde bei $- 10^{\circ}$ nach, um die Reaktion zu vervollständigen. Anschließend zersetzt man sofort mit 400 ml einer 4n Natriumacetatlösung unter guter Kühlung. Die Zersetzungstemperatur darf keineswegs über 0° ansteigen, da sonst Verharzung eintritt. Die nach der Zersetzung erhaltenen zwei Schichten trennt man im Scheidetrichter; die wässrige Phase wird mit zweimal je 50 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die vereinigten Anteile werden schließlich mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und kurz über Natriumsulfat getrocknet.

Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert bei 13 mm und $81 - 82^{\circ}$ 1-Chlor-1-cyclohexen-3-on (XXV) als farblose Flüssigkeit über (Lit. ²⁴) Sdp: 104° bei 24 mm). Die Verbindung spaltet sehr leicht Salzsäure ab und besitzt deswegen immer einen stechenden Geruch. Beim Aufbewahren im Kühlschrank scheiden sich nach einigen Tagen

farblose Kristalle aus der Flüssigkeit ab. Nach A. W. Crossley und P. Haas ²⁴⁾ handelt es sich dabei um Dihydro-resorcinhydrochlorid.

Ausbeute: 31,2 g ($\hat{=}$ 67 % d. Th.)

C_6H_7OCl

(130,58)

7,150 mg Substanz 14,523 mg CO_2 3,614 mg H_2O

Ber.: 55,18 C 5,40 H

Gef.: 55,43 C 5,65 H

2,4-Dinitrophenylhydrazon von XXV

1,3 g (0,01 Mol) XXV werden in 30 ml Methanol gelöst und mit einem Überschuß einer methanolischen, schwefelsauren 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung versetzt. Es fällt sofort ein leuchtend roter Niederschlag aus, den man über Nacht stehen läßt. Nach dem Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen im Exsiccator beträgt die Rohausbeute des 2,4-Dinitrophenylhydrazons 2,3 g, das sind 74 % der Theorie. Durch Umkristallisation aus Methanol erhält man rote bis dunkelrote Nadeln, die bei 168 - 170° schmelzen.

$C_{12}H_{11}O_4N_4Cl$

(310,71)

4,027 mg Substanz 7,379 mg CO_2 1,293 mg H_2O

3,383 mg Substanz 0,536 ml N_2 bei 22° und 735 mm

Ber.: 46,39 C 3,57 H 18,04 N

Gef.: 46,01 C 3,30 H 17,73 N

1-Acetyl-2-chlor-1-cyclopenten (XXVI)

Nach N. K. Kochetkov ²⁵⁾ versetzt man in einem 1 l -Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer und Tropftrichter, 250 ml trockenes 1,2-Dichloräthan mit 134 g (1 Mol) Aluminiumchlorid. Unter Kühlung mit Eis-Kochsalz und Rühren tropft man anschließend 78,5 g (1 Mol) Acetylchlorid zu. Unter gleichen Bedingungen tropft man dann 42 g (0,5 Mol) Cyclopentanon zu und läßt das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei Raumtemperatur stehen; dabei ist HCl-Entwicklung zu bemerken.

Nun gießt man die Reaktionslösung vorsichtig auf eisgekühlte verdünnte Salzsäure. Es bilden sich zwei Schichten. Nach dem Abtrennen wird die wässrige Schicht mindestens zweimal mit je 100 ml Äther extrahiert und die Ätherphase mit der organischen Phase vereinigt. Anschließend wäscht man mehrmals mit je 50 ml Wasser bis die Lösung fast neutral reagiert und trocknet dann mit Natriumsulfat. Nach dem Abziehen der Lösungsmittel im Vakuum destilliert bei 86 - 87° und 13 mm ein leicht gelbliches Öl über (Lit. ²⁵) Siedepunkt: 91 - 92° und 22 mm). Das Öl besitzt einen stechenden Geruch und reagiert gegenüber Lackmuspapier sauer. Beim Stehen im Kühlschrank über Nacht färbt es sich dunkelbraun; es tritt Zersetzung ein.

Ausbeute: 20 g ($\hat{=}$ 29 % d. Th.) (Lit. ²⁵): 31 %)

1-Propionyl-2-chlor-1-cyclopenten (XXVII)

Unter den gleichen Bedingungen wie vorstehend beschrieben setzt man 134 g (1 Mol) Aluminiumchlorid in 250 ml 1,2-Dichloräthan mit 92 g (1 Mol) Propionylchlorid und 42 g (0,5 Mol) Cyclopentanon um.

Bei der Destillation im Vakuum bei der von den Autoren ²⁵) angegebenen Temperatur von 97 - 98° und 13 mm geht ein gelbliches Öl über. Es besitzt ebenfalls einen stechenden Geruch und zersetzt sich beim längeren Stehen (auch im Kühlschrank) unter Dunkelfärbung.

Ausbeute: 25 g ($\hat{=}$ 31 % d. Th.) (Lit. ²⁵): 37 %)

1-Acetyl-2-chlor-1-cyclohexen (XXVIII)

Wie oben setzt man 134 g (1 Mol) Aluminiumchlorid in 250 ml trockenem 1,2-Dichloräthan mit 78,5 g (1 Mol) Acetylchlorid und 49 g (0,5 Mol) Cyclohexanon um. Bei der Destillation im Wasserstrahlvakuum geht bei 108 - 109° und 15 mm ein farbloses Öl über. Es besitzt einen stechenden Geruch und zersetzt sich bei längerem Stehen unter Abspaltung von Salzsäure unter Braunfärbung.

Ausbeute: 56 g ($\hat{=}$ 74 % d. Th.) (Lit. ²⁶): 82 %)

1-Chlor-1,2-dimethyl-1-butenon-(3) (XXIX)

Man setzt wie vorher 134 g (1 Mol) Aluminiumchlorid in 250 ml trockenem 1,2-Dichloräthan mit 78,5 g (1 Mol) Acetylchlorid und 36 g (0,5 Mol) Methyläthylketon um.

Bei der Vakuumdestillation geht bei 79 - 80° und 25 mm ein farbloses Öl über, welches stechend riecht. Es spaltet Salzsäure ab und zersetzt sich bei längerem Stehen unter Dunkelfärbung.

Ausbeute: 25 g ($\cong$ 38 % d. Th.)

1-Methyl-1-carbomethoxymethylmercapto-vinyl-phenylketon (XXX)

Man läßt zu einem Gemisch von 4,77 g (0,045 Mol) Thioglykolsäuremethylester und 3,55 g (0,045 Mol) trockenem Pyridin bei Raumtemperatur 8 g (0,045 Mol) 1-Methyl-1-chlor-vinyl-phenylketon (XXIV) zutropfen. Dabei ist weder eine Temperaturerhöhung noch eine Farbänderung wahrnehmbar. Nun erhitzt man etwa 30 Minuten auf dem siedenden Wasserbad, wobei eine leichte Farbvertiefung nach gelb zu beobachten ist. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung scheidet sich Pyridinhydrochlorid ab.

Man schüttelt anschließend mit dem doppelten Volumen Wasser aus, wobei sich ein schweres gelbes Öl am Boden abscheidet. Die wässrige Phase wird nach dem Abtrennen des Öls mit 25 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Anteile werden über Natriumsulfat getrocknet und anschließend fraktioniert. Bei der Destillation im Hochvakuum geht zunächst ein gelbes Öl bei 85 - 89° und 0,4 mm über, das nach einiger Zeit in der Vorlage erstarrt und einen Schmelzpunkt von 56° besitzt. Es handelt sich um Benzoylaceton. Als Rückstand verbleibt ein dunkelgelbes Öl, welches selbst bei 150° und 0,1 mm nicht destillierbar ist. Es enthält Schwefel. Die Umsetzung mit Methylat zum 3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XXXII) gelingt. (siehe Seite 60 unter b).

Ausbeute: Als Rückstand 4 g ($\cong$ 36 % d. Th.)

1-Carbomethoxymethylmercapto-1-cyclohexen-3-on (XXXI)

Zu einer Mischung von 12 g (0,15 Mol) Pyridin und 16,3 g (0,15 Mol) Thioglykolsäuremethylester läßt man bei Raumtemperatur 20 g (0,15 Mol) 1-Chlor-1-cyclohexen-3-on (XXV) zutropfen und erhitzt anschließend noch etwa 15 - 20 Minuten auf 80°. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch. Nun fügt man etwa das doppelte Volumen Wasser hinzu und bringt so das entstandene Pyridinhydrochlorid in Lösung. Man nimmt nun in einem organischen Lösungsmittel (z.B. in Methylenchlorid oder Äther) auf und trennt dann von der wässrigen Schicht ab. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat zieht man das Lösungsmittel im Vakuum ab. Beim Abkühlen im Kühlschrank erstarrt der Rückstand zu leicht gelblichen Kristallen, die sich aus Äther-Ligroin umkristallisieren lassen. Man erhält farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 36 - 37°.

Ausbeute: 28 g ($\cong$ 76 % d. Th.)



(200,26)

4,354 mg Substanz 8,573 mg CO₂ 2,397 mg H₂O

4,251 mg Substanz 2,015 mg SO₄

Ber.: 53,97 C 6,04 H 16,01 S

Gef.: 53,74 C 6,16 H 15,82 S

3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XXXII)

a) Aus 1-Methyl-1-chlor-vinyl-phenylketon (XXIV) mit Thioglykolsäuremethylester

Man tropft 265 ml (0,265 Mol) 1n Natriummethylatlösung unter Rühren bei 10 - 15° zu einer Lösung von 27 g (0,25 Mol) Thioglykolsäuremethylester in 50 ml absolutem Methanol. Dazu tropft man unter gleichen Bedingungen eine Lösung von 30 g (0,165 Mol) 1-Methyl-1-chlor-vinyl-phenylketon (XXIV) in 50 ml absolutem Methanol. Die Reaktionslösung färbt sich leicht gelb und nach einiger Zeit scheidet sich Kochsalz ab. Man rührt nun noch etwa 2 Stunden bei einer Temperatur von 40° nach, um die Reaktion zu vervollständigen.

Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung neutralisiert man das überschüssige Natriummethylat mit Eisessig. Nun wird der größte Teil des als Lösungsmittel vorhandenen Methanols abdestilliert; dann säuert man mit verdünnter Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion an. Es fallen leicht gelbliche Kristalle aus, die sich aus Methanol umkristallisieren lassen. Man erhält farblose Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 101° (Lit. ²⁸⁾ Smp: 100°) zeigen. Sie sind leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Methylenchlorid; schwer löslich in Wasser.

Ausbeute: 33 g ($\cong$ 86 % d. Th.)

b) Aus 1-Methyl-1-carbomethoxymethylmercapto-vinyl-phenylketon (XXX)

Man tropft zu 10 ml einer mit Eis-Kochsalz gekühlten 2n Natriummethylatlösung 4 g (0,016 Mol) rohes, in 10 ml absolutem Methanol gelöstem, 1-Methyl-1-carbomethoxymethylmercapto-vinyl-phenylketon (XXX) und läßt das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur stehen, säuert dann mit verdünnter Salzsäure an, worauf ein dunkelbrauner Niederschlag ausfällt, der sich aus Methanol umkristallisieren läßt. Man erhält ebenfalls farblose Nadeln mit einem Schmelzpunkt von $100 - 101^{\circ}$.

Ausbeute: 2 g ($\cong$ 54 % d. Th.)



(232,31)

4,697 mg Substanz	11,529 mg CO ₂	2,155 mg H ₂ O
4,280 mg Substanz	1,733 mg SO ₄	

Ber.: 67,21 C 5,20 H 13,80 S

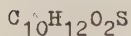
Gef.: 66,98 C 5,13 H 13,52 S

4,5-Cyclopenteno-3-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethyl-ester (XXXIII)

In einem 1 l Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter mischt man 15 g (0,14 Mol) Thio-glykolsäuremethylester mit 125 ml absolutem Methanol. Man kühlt nun mit Eis-Kochsalz und tropft dann 160 ml (0,16 Mol) 1n Natriummethylatlösung dazu. Anschließend werden unter den gleichen Bedingungen 10 g (0,07 Mol) 1-Acetyl-2-chlor-1-cyclopenten (XXVI) in 25 ml absolutem Methanol zugetropft.

Man erhitzt nun 2 Stunden auf 40 - 50°; dabei färbt sich die Lösung gelb und es fällt Kochsalz aus. Nach dem Abkühlen erfolgt Aufarbeitung wie üblich. Das gelbe Öl, das man erhält, nimmt man in Methylenchlorid auf, wäscht mit Wasser neutral, trocknet und destilliert. Als Vorlauf destilliert in geringer Menge nicht umgesetzter Thioglykolsäuremethylester über; die Hauptfraktion des 4,5-Cyclopenteno-3-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylesters (XXXIII) siedet bei 106 - 107° und 0,3 mm. Die hellgelbe Flüssigkeit erstarrt in der Vorlage zu gelblichen Kristallen, die sich aus Methanol umkristallisieren lassen und einen Schmelzpunkt von 28° aufweisen.

Ausbeute: 11 g ($\hat{=}$ 80 % d. Th.)



(196,27)

4,363 mg Substanz 9,760 mg CO₂ 2,376 mg H₂O

4,165 mg Substanz 2,010 mg SO₄

Ber.: 61,20 C 6,16 H 16,34 S

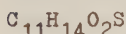
Gef.: 61,05 C 6,09 H 16,12 S

4,5-Cyclopenteno-3-äthyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XXXIV)

In einem 1 l Dreihalskolben, ausgerüstet mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter, mischt man 15 g (0,14 Mol) Thioglykolsäuremethylester mit 125 ml absolutem Methanol. Man kühlt nun mit Eis-Kochsalz und tropft dann 160 ml (0,16 Mol) 1n Natriummethylatlösung dazu. Anschließend werden unter den gleichen Bedingungen 11 g (0,07 Mol) 1-Propionyl-2-chlor-1-cyclopenten (XXVII) in 25 ml absolutem Methanol zugetropft. Man erhitzt nun 2 Stunden auf 70 - 75°; dabei färbt sich die Reaktionslösung gelb, und es scheidet sich Kochsalz aus. Man arbeitet nun wie üblich auf. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure erhält man ein gelbes Öl, das in Methylenchlorid aufgenommen wird. Nun wäscht man mit Wasser neutral, trocknet über Natriumsulfat und destilliert etwas nicht umgesetzter Thioglykolsäuremethylester ab, anschließend geht bei 100° und 0,2 mm ein schwach gelbes Öl über, das nach einiger Zeit in der Vorlage erstarrt. Nach

dem Umkristallisieren aus Methanol erhält man schwach gelbliche Kristalle, die einen Schmelzpunkt von 30° besitzen.

Ausbeute: 10,3 g ($\cong 70\%$ d. Th.)



(210,3)

4,682 mg Substanz 10,778 mg CO_2 2,835 mg H_2O

3,998 mg Substanz 1,808 mg SO_4

Ber.: 62,82 C 6,71 H 15,24 S

Gef.: 62,79 C 6,77 H 15,10 S

4,5-Cyclohexeno-3-methyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XXXV)

In einem 1 L Dreihalskolben mischt man 25 g (0,23 Mol) Thioglykolsäuremethylester mit 200 ml absolutem Methanol. Zu dieser Mischung tropft man 250 ml (0,25 Mol) 1n Natriummethylatlösung und anschließend 19 g (0,12 Mol) 1-Acetyl-2-chlor-1-cyclohexen (XXVIII) bei einer Temperatur von ungefähr 10° zu. Die Reaktionslösung färbt sich gelb-grün. Nachdem man 2 Stunden auf $40 - 50^{\circ}$ erhitzt hat, scheidet sich Kochsalz ab, und man arbeitet wie üblich auf. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure scheidet sich zunächst ein gelbliches Öl ab, das man in Äther aufnimmt, trocknet und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum abzieht. Der Rückstand wird beim Abkühlen fest und läßt sich aus Methanol umkristallisieren. Man erhält farblose Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 42° .

Ausbeute: 18 g ($\cong 71,5\%$ d. Th.)



(210,3)

4,214 mg Substanz 9,689 mg CO_2 2,535 mg H_2O

4,166 mg Substanz 1,942 mg SO_4

Ber.: 62,82 C 6,71 H 15,24 S

Gef.: 62,75 C 6,73 H 15,56 S

3,4,5-Trimethyl-thiophen-2-carbonsäuremethylester (XXXVI)

In einem 1 l Dreihalskolben mischt man 30 g (0,28 Mol) Thio-
glykolsäuremethylester mit 200 ml Methanol und tropft bei
einer Temperatur von 10 - 15° 260 ml (0,26 Mol) 1n Natrium-
methylatlösung dazu. Unter den gleichen Bedingungen tropft
man anschließend 18 g (0,14 Mol) 1-Chlor-1,2-dimethyl-1-
buten-3-on (XXIX) in 25 ml absolutem Methanol zu. Man er-
hitzt 2 Stunden auf 40 - 50°; dabei färbt sich die Reaktions-
lösung gelb, und es scheidet sich Kochsalz ab. Die Aufarbei-
tung erfolgt wie üblich. Beim Ansäuern mit verdünnter Salz-
säure erhält man leicht gelbliche Kristalle, die nach dem
Umkristallisieren aus wässrigem Methanol in farblosen
Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 51 - 52° (Lit. ²⁸) Smp:
53°) erhalten werden. Sie sind in Aceton leicht löslich.

Ausbeute: 17 g ($\hat{=}$ 68 % d. Th.)



(184,26)

4,610 mg Substanz 9,918 mg CO₂ 2,732 mg H₂O

3,625 mg Substanz 1,873 mg SO₄

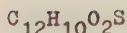
Ber.: 58,66 C 6,56 H 17,40 S

Gef.: 58,71 C 6,63 H 17,25 S

3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäure (XXXVII)

2 g (0,0086 Mol) 3-Phenyl-5-methyl-thiophen-2-carbonsäure-
methylester (XXXII) werden in 10 ml einer wässrigen 2n
Natronlauge 2 Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Ansäuern
der abgekühlten Lösung mit verdünnter Salzsäure fällt ein
farbloser Niederschlag aus, der sich aus wässrigem Methanol
umkristallisieren läßt. Man erhält farblose Nadeln, die
einen Schmelzpunkt von 191 - 192° besitzen. (Lit. ²⁸) 192°).
Sie sind leicht löslich in Alkohol, Aceton, schwer löslich
in Benzol und Wasser. Der Mischschmelzpunkt der 3-Phenyl-
5-methyl-thiophen-2-carbonsäure (XXXVII) mit der auf anderem
Wege dargestellten 3-Methyl-5-phenyl-thiophen-2-carbonsäure
(Lit. ²⁹) Verbindung XX) zeigt eine Depression von über 40°.

Ausbeute: 1,7 g (= 91 % d. Th.)



(218,28)

4,675 mg Substanz 11,361 mg CO_2 1,980 mg H_2O

4,135 mg Substanz 1,866 mg SO_4

Ber.: 66,03 C 4,62 H 14,69 S

Gef.: 66,32 C 4,74 H 15,07 S

4,5-Cyclopenteno-3-methyl-thiophen-2-carbonsäure (XXXVIII)

9,8 g (0,05 Mol) des Esters XXXIII werden in 40 ml wässriger 2n Natronlauge auf dem Wasserbad 2 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine klare rotbraune Lösung, aus der beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein farbloser Niederschlag ausfällt. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von $202 - 203^\circ$.

Ausbeute: 8,1 g ($\cong$ 89 % d. Th.)



(182,25)

4,337 mg Substanz 9,437 mg CO_2 2,172 mg H_2O

4,336 mg Substanz 2,232 mg SO_4

Ber.: 59,31 C 5,53 H 17,59 S

Gef.: 59,38 C 5,60 H 17,18 S

4,5-Cyclopenteno-3-äthyl-thiophen-2-carbonsäure (XXXIX)

8,5 g (0,04 Mol) des Esters XXXIV werden in 50 ml wässriger 2n Natronlauge 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten der Lösung säuert man mit verdünnter Salzsäure an, dabei fällt ein farbloser, flockiger Niederschlag aus. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig erhält man farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von $176 - 177^\circ$.

Ausbeute: 7 g ($\cong$ 89 % d. Th.)



(196,27)

4,300 mg Substanz 9,619 mg CO_2 2,363 mg H_2O

4,259 mg Substanz 2,043 mg SO_4

Ber.: 61,20 C 6,16 H 16,34 S

Gef.: 61,05 C 6,14 H 16,02 S

4,5-Cyclohexeno-3-methyl-thiophen-2-carbonsäure (XL)

15 g (0,07 Mol) des Esters XXXV werden in 50 ml wässriger 2n Natronlauge 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es bildet sich eine klare gelb-braune Lösung, die man nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure ansäuert. Es fällt ein farbloser Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus Eisessig farblose Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 218° liefert. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther; unlöslich in kaltem Wasser.

Ausbeute: 11 g ($\hat{=}$ 81 % d. Th.)



(196,27)

4,452 mg Substanz	10,000 mg CO ₂	2,479 mg H ₂ O
4,579 mg Substanz	2,264 mg SO ₄	

Ber.: 61,20 C 6,16 H 16,34 S

Gef.: 61,30 C 6,23 H 16,51 S

3,4,5-Trimethyl-thiophen-2-carbonsäure (XLI)

15 g (0,08 Mol) des Esters XXXVI werden in 60 ml wässriger 2n Natronlauge 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Natriumsalz der Säure ist in der Kälte schwer löslich; deshalb säuert man die noch warme Lösung mit verdünnter Salzsäure an. Die 3,4,5-Trimethyl-thiophen-2-carbonsäure (XLI) fällt in leicht gelblichen Flocken aus, die sich aus Eisessig umkristallisieren lassen. Man erhält farblose Blättchen mit einem Schmelzpunkt von $206 - 207^{\circ}$ (Lit. ²⁸): farblose Nadeln aus Methanol, Schmelzpunkt 209°). Die Säure ist leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Wasser.

Ausbeute: 12 g ($\hat{=}$ 87 % d. Th.)



(170,23)

4,347 mg Substanz	9,034 mg CO ₂	2,330 mg H ₂ O
4,194 mg Substanz	2,373 mg SO ₄	

Ber.: 56,44 C 5,92 H 18,83 S

Gef.: 56,72 C 5,99 H 18,89 S

4,5-Cyclopenteno-3-methyl-thiophen (XLII)

7,3 g (0,04 Mol) der Säure XXXVIII werden mit der gleichen Gewichtsmenge Kupferpulver gut gemischt und in einem 25 ml Destillationskolben mit Rückflußkühler gefüllt. Man erhitzt nun vorsichtig mit fächelnder Flamme solange, bis sich keine CO₂-Nebel mehr bilden und die Reaktion somit beendet ist. Anschließend destilliert man im Wasserstrahlvakuum ein farbloses Öl über. Nach erneuter Destillation erhält man ein farbloses Öl vom Siedepunkt 93 - 94° bei 18 mm. Es besitzt einen naphthalin-ähnlichen Geruch und verfärbt sich nach eintägigem Stehen leicht gelb. Mit Cer-IV-ammoniumnitrat in salpetersaurer Lösung zeigt es eine rosa bis leicht bräunliche Farbreaktion.

Ausbeute: 3,9 g (≅ 71 % d. Th.)



(138,23)

4,212 mg Substanz 10,772 mg CO₂ 2,711 mg H₂O

Ber.: 69,51 C 7,29 H

Gef.: 69,80 C 7,20 H

4,5-Cyclopenteno-3-äthyl-thiophen (XLIII)

5 g (0,025 Mol) der Säure XXXIX werden mit der gleichen Gewichtsmenge Kupferpulver gut gemischt und in einem 25 ml Destillationskolben mit aufgesetztem Kühler vorsichtig mit fächelnder Flamme erhitzt, bis sich keine CO₂-Nebel mehr bilden. Anschließend destilliert man im Hochvakuum ein farbloses Öl über. Es zeigt bei erneuter Destillation einen Siedepunkt von 74 - 75° bei 1,2 mm, und besitzt einen aromatischen Geruch; bei längerem Stehen färbt es sich gelb. Mit salpetersaurer Cer-IV-ammoniumnitratlösung zeigt es eine schwach rosa Farbreaktion.

Ausbeute: 2,8 g (≅ 74 % d. Th.)



(152,26)

6,027 mg Substanz	15,652 mg CO ₂	4,261 mg H ₂ O
3,711 mg Substanz	2,321 mg SO ₄	

Ber.: 70,99 C 7,94 H 21,05 S

Gef.: 70,87 C 7,91 H 20,88 S

4,5-Cyclohexeno-3-methyl-thiophen (XLIV)

10,5 g (0,053 Mol) der Säure XL werden mit der gleichen Gewichtsmenge Kupferpulver gut vermischt und mit freifächernder Flamme in einem 25 ml Destillationskolben mit Rückflußkühler erhitzt. Sobald die CO₂-Entwicklung beendet ist, destilliert man im Hochvakuum ein farbloses Öl über. Es besitzt bei erneuter Destillation einen Siedepunkt von 80° bei 1 mm, es färbt sich bei längerem Stehen gelb. XLIV ist unlöslich in Methanol, löslich in Diisopropyläther. Mit salpetersaurer Cer-IV-ammoniumnitratlösung zeigt es eine rot-violette Farbreaktion.

Ausbeute: 6 g ($\hat{=}$ 74 % d. Th.)



(152,26)

4,301 mg Substanz	11,238 mg CO ₂	3,021 mg H ₂ O
-------------------	---------------------------	---------------------------

Ber.: 70,99 C 7,94 H

Gef.: 71,31 C 7,86 H

2,3,4-Trimethyl-thiophen (XLV)

12 g (0,07 Mol) der Säure XLI werden mit der gleichen Menge Kupferpulver gut verrieben und in einem kleinen Destillationskolben solange mit fächernder Flamme erhitzt, bis sich keine CO₂-Nebel mehr entwickeln. Anschließend destilliert man im Vakuum eine farblose Flüssigkeit mit naphthalin-ähnlichem Geruch über. Sie besitzt bei erneuter Destillation einen Siedepunkt von 66 - 67° bei 22 mm. (Lit. ³¹⁾ Sdp: 47 - 49° bei 5 mm) Mit salpetersaurer Cer-IV-ammoniumnitratlösung erhält man eine rotbraune Farbreaktion.

Ausbeute: 6,5 g ($\hat{=}$ 73 % d. Th.)

$C_7H_{10}S$

(126,22)

4,853 mg Substanz

11,910 mg CO_2

3,427 mg H_2O

Ber.: 66,61 C 7,98 H

Gef.: 66,97 C 7,90 H

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1) Houben-Weyl, VII, Tl. 1, Sauerstoffverb. II, 29f. (1954)
 - 2) Z. Arnold u. J. Zemlicka, Proc. Chem. Soc., 1958, 227 und in: Coll. Czech. Chem. Comm., 24, 2378-92 (1959)
 - 3) K. H. Schmidt, Dissertation, Erlangen 1962
 - 4) W. Ziegenbein und W. Lang, Ber. dtsh. Chem. Ges., 93, 2743 (1960)
 - 5) S. Ruhemann u. St. I. Levy, J. chem. Soc., Vol. 101, 2543 (1912)
 - 6) H. Brederick, R. Gompper, K. Klemm u. H. Rempfer, Ber. dtsh. chem. Ges., 92, 837 (1959)
 - 7) H. D. Harthouge, Thiophenes and its Derivates, New York (1952)
 - 8) L. Ruzicka u. J. Meyer, Helv. chim. Acta., 4, 505 (1921)
 - 9) Pl. A. Plattner, Die Chemie, 55, 131, 154 (1942)
 - 10) E. Campaigne u. R. E. Cline, J. org. Chem., 21, 32 - 44 (1956)
 - 11) O. Kruber u. A. Raeithel, Ber. dtsh. chem. Ges., 86, 366 (1953)
 - 12) W. Carruthers, J. chem. Soc., 4186 (1953)
 - 13) F. Mayer, Liebigs Ann. Chem., 488, 259 (1931)
 - 14) B. D. Tilak, Proc. Indian Acad. Sci., 33 A, 71 - 77 (1951) (C.A., 46, 4525, 1952)
 - 15) H. S. Desai, D. S. Rao, B. D. Tilak, Chem. and Ind., 464 - 465 (1957) (C.1959, 10566)
- vergleiche auch:
- J. E. Banfield, W. Davies, B. C. Ennis, S. Middleton u. Q. N. Porter, J. chem. Soc., 2603 - 08, 1956 (London)
- 16) V. K. Dikshit u. B. D. Tilak, Proc. Indian Acad. Sci., 33 A, 78 - 84 (1951), (C. A., 46, 4525 (1952))
 - 17) D. S. Rao u. B. D. Tilak, J. Sci. Ind. Research (India) 13 B, 829 - 834 (1954) (C.A., 50, 934 i (1956))
 - 18) C. Weygand, Ber. dtsh. chem. Ges., 58, 1473 (1925)
 - 19) B. Eistert u. E. Merkel, Ber. dtsh. chem. Ges., 86, 895 (1953)
 - 20) K. H. Meyer, Ber. dtsh. chem. Ges., 47, 830 (1914)
R. A. Morton, A. Hassan u. T. G. Calloway, J. chem. Soc. (London), 895 (1934)
 - 21) L. Claisen, Ber. dtsh. chem. Ges., 59, 144 (1926)
 - 22) J. Scheiber u. P. Herold, Liebigs Ann. Chem., 405, 295 (1914)
 - 23) C. Weygand, Liebigs Ann. Chem., 459, 121 (1927)
 - 24) A. W. Crossley u. P. Haas, J. Chem. Soc. (London), 83, 498 (1903)
 - 25) N. K. Kochetkov, E. E. Nifantev u. V. N. Shibaev (State Univ. Moscow), Zhur. Obshei. Khim., 29, 2324 - 2329 (1959) (C.A., 54, 9786 d (1960))

- 26) N. K. Kochetkov, E. E. Nifantev u. V. N. Shibaev
(State Univ. Moscow), Khim. Nauka. i. Prom., 4808 (1959)
(C.A., 54, 10980 b (1960))
- 27) S. Kroll, Dissertation, Erlangen 1961
- 28) E. Gründel, Diplomarbeit, Erlangen 1957
- 29) R. Knerr, Dissertation, Erlangen 1958
- 30) H. Habicht, Dissertation, Erlangen 1958
- 31) B. F. Crowe u. F. F. Nord, J. Amer. chem. Soc.,
15, 1177 - 1183 (1950)
- 32) E. Olson u. R. Bader, Org. Syntheses Voll. 35, 95 (1955)
- 33) J. H. Burekhalter u. J. R. Campbell, J. org. Chem.
26, 4232 - 4235 (1961)
- 34) R. Grice Kennelly and L. F. Fieser, J. Amer. chem.
Soc., II, 1611 (1935)
M. P. Cagniant et M^{me} P. Cagniant, Bull. Soc. Chim.
France, 62 (1953)
- 35) K. L. Kinahart, Jr. and D. H. Gustafson, J. org. Chem.,
25, 1836 (1960)

Lebenslauf

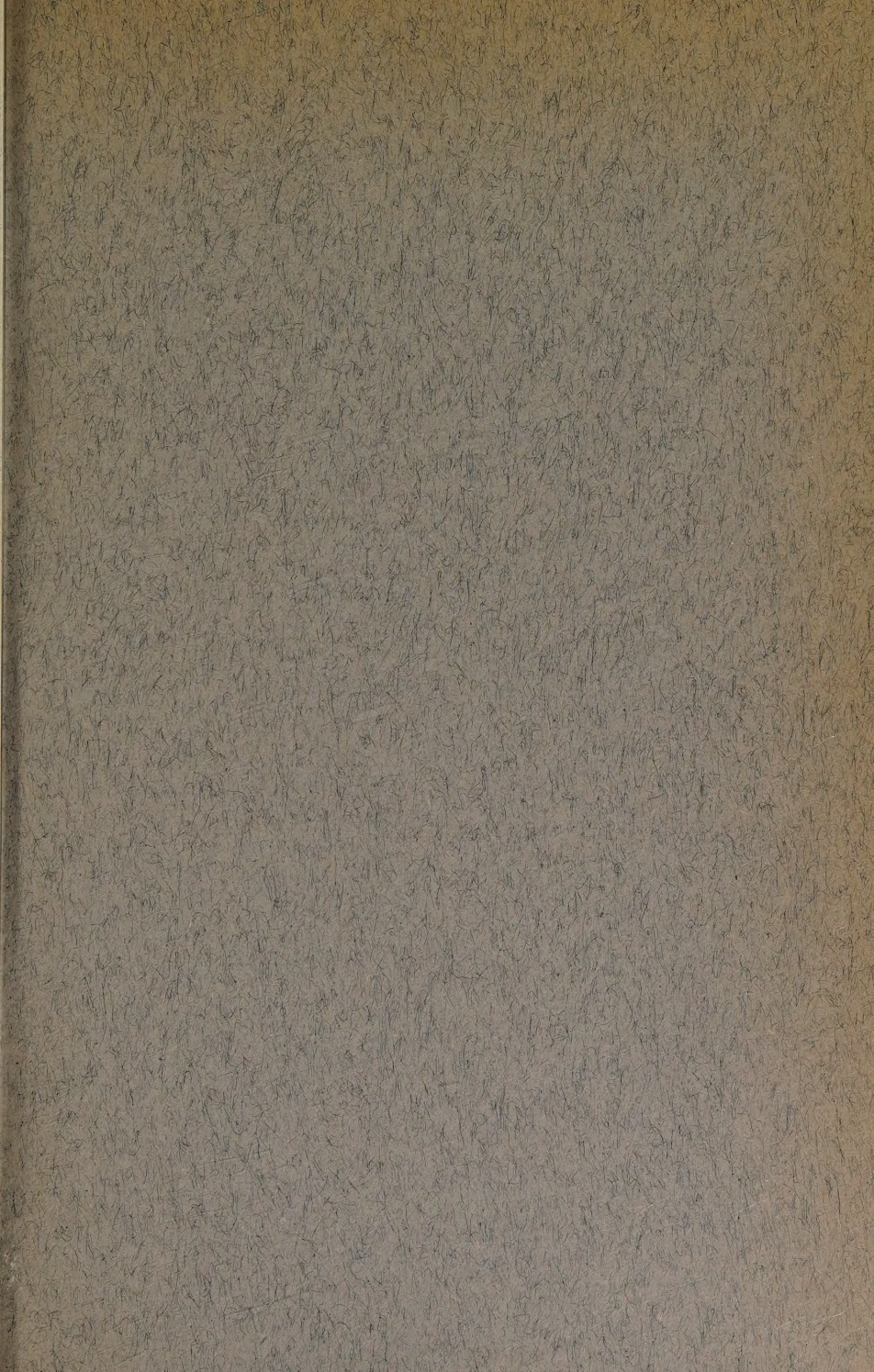
Am 3. November 1934 wurde ich als Sohn des Lehrers Max Siply und seiner Ehefrau Erika geb. Hinz in Königsberg/Pr. geboren.

Die Volksschule besuchte ich von 1940 bis 1944 in Condehnen, Kreis Fischhausen, Ostpr. Im Herbst 1944 flüchteten wir aus unserer Heimat nach Neustadt/Aisch in Bayern. Dort besuchte ich die Oberrealschule von 1946 bis 1950. Mein Vater wurde wieder als Lehrer, und zwar in Hüttendorf, Kreis Erlangen, eingesetzt. Von hier aus besuchte ich ab 1. September 1950 die Ohm-Oberrealschule in Erlangen und legte an dieser im Juni 1954 die Reifeprüfung ab.

In der Zeit vom 26. Juli 1954 bis 15. April 1955 war ich als Praktikant für die Ausbildung zum Industriekaufmann in der Firma Chemische Industrie Erlangen beschäftigt.

Im Sommersemester 1955 begann ich mit dem Chemiestudium an der Universität Erlangen. Am 21. Januar 1959 legte ich im achten Semester hier das Vordiplom ab, am 5. Mai 1961 bestand ich im dreizehnten Semester die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Anschließend führte ich die Diplom- und Doktorarbeit bei Herrn Prof. Dr. H. Fießelmann im Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg durch, die ich im Juli 1964 abschließen konnte.

Von November 1963 bis Juli 1964 hatte ich eine Stelle als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg inne.



Fotodruck

~ Wiltrud Hogl, Erlangen, Brüxer Straße 9, (Nähe Röthelheimbad) Telefon 1636 ~